

SÉRIE A N° 1468
N° D'ORDRE :
2334

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. LALANDE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES PHYSICO-
CHIMIQUES A BASSE TEMPÉRATURE.

LE SYSTÈME : EAU-ALCOOL ÉTHYLIQUE-ÉTHÉR ÉTHYLIQUE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1934 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL. *Président.*

M. GUICHARD. } *Examinateurs.*
DARMOIS. }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A n° 1468
N° D'ORDRE :
2334

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. LALANDE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES PHYSICO-
CHIMIQUES A BASSE TEMPÉRATURE.

LE SYSTÈME : EAU-ALCOOL ÉTHYLIQUE-ÉTHÉR ÉTHYLIQUE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1934 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL. *Président.*

M. GUICHARD. }
DARMOIS. } *Examineurs.*

PARIS (V)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire. . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
	H. LEBESQUE.	GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	Émile PICARD.	PECHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET. T	Electrotechnique générale.	E. DARMOIS.	Physique.
G. BERTRAND. . . . T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE.	Radioactivité.
M ^{me} P. CURIE. . . . T	Physique générale.	A. DUFOUR. T	Physique (P. C. N.).
M. CAULLERY. . . . T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.	Optique appliquée.
G. URBAIN. T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique (P. C. N.).
Émile BOREL. . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER.	Chimie biologique.
L. MARCHIS. T	Aviation.	Y. JOLEAUD.	Paléontologie.
Jean PERRIN. . . . T	Chimie physique.	ROBERT-LÉVY.	Zoologie.
H. ABRAHAM. . . . T	Physique.	H. MOUTON.	Chimie physique.
E. CARTAN. T	Géométrie supérieure.	F. PICARD.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD. . . . T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT. . . . T	Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE. . . . T	Physiologie générale.	Ch. JACOB. T	Géologie.
E. VESSIOT. T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. PASCAL. T	Chimie minérale.
A. COTTON. T	Physique.	M. FRÉCHET. . . . T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH. T	Analyse supérieure.	E. ESCLANGON. . . T	Astronomie.
Charles FABRY. . . T	Physique.	M ^{me} BART-LUCAS. . .	Chimie organique.
Charles PÉREZ. . . T	Zoologie.	H. BECHIN. T	Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND. . T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
É. BLAISE. T	Chimie organique.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. N.).
R. LESPIEAU. . . . T	Théories chimiques.	De BROGLIE. T	Théories physiques.
P. PORTIER. T	Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
E. RABAUD. T	Biologie expérimentale.	P. JOB.	Chimie générale.
P.-A. DANGEARD. . T	Botanique.	LARROUSTE.	Physique du Globe.
V. AUGER. T	Chimie appliquée.	PRENANT.	Zoologie.
M. GUICHARD. . . .	Chimie minérale.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL. . . . T	Mécanique rationnelle.	BOHN.	Zoologie (P. C. N.).
P. WINTREBERT. . T	Anatomie et histologie comparées.	COMBES.	Sciences naturelles (P. C. N.).
L. BLARINHEM. . . T	Botanique.	GARNIER.	Mécanique rationnelle.
O. DUBOSCQ. . . . T	Biologie maritime.	PÉRES.	Mécanique des fluides.
G. JULIA. T	Mécanique analytique.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
C. MAUGUIN. . . . T	Minéralogie.	LAQUIER.	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY. . .	Pétrographie.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD. T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.	Physique (P. C. N.).
A. DENJOY. T	Calcul différentiel et calcul intégral.	G. RIBAUD. T	Hautes températures.
L. LUTAUD. T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.	Mathématiques.
Eugène BLOCH. . . T	Physique théorique et physique céleste.	GAULT.	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.	Physique.	CROZE.	Physique.
		DUPONT.	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.	Géologie.

Secrétaire. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MA FEMME

A MONSIEUR P. PASCAL
Membre correspondant de l'Institut

Respectueux Hommage:

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES A BASSE TEMPÉRATURE

LE SYSTÈME : EAU — ALCOOL ÉTHYLIQUE — ÉTHER ÉTHYLIQUE

INTRODUCTION

On a très peu étudié jusqu'ici les équilibres physico-chimiques des mélanges binaires et ternaires aux températures comprises entre la température ordinaire et -150° , c'est-à-dire dans le domaine facilement accessible aux appareils à air liquide.

Il y a là, pourtant, une voie d'approche intéressante à l'étude des solutions concentrées, solutions dont la théorie est à peine ébauchée, malgré des tentatives multiples et une littérature abondante.

L'origine d'une semblable défaveur se trouve très certainement dans les difficultés expérimentales auxquelles on se heurte : aussi le nombre des techniques satisfaisantes, développées en vue d'examiner ce domaine est-il très restreint.

OBJET DU PRÉSENT TRAVAIL

I. Je me suis efforcé, tout d'abord, de combler cette lacune, et, pour cela, de *passer en revue les méthodes usuelles d'étude des équilibres physico-chimiques et de les modifier, ou d'en créer de nouvelles qui permettent d'opérer à basse température.*

Je me suis plus spécialement occupé des méthodes applicables aux mélanges d'eau et des composés organiques liquides à la température ordinaire. TIMMERMANNS (1) a mis en relief l'intérêt particulier qu'ils présentent, du fait que leurs tensions de vapeur sont assez élevées à des températures qui ne dépassent guère 50° . Ils se prêtent donc bien aux expériences d'équilibre liquide-vapeur, et le tracé des diverses courbes permet des comparaisons entre les propriétés colligatives des solutions.

II. Il me fallait en outre choisir un système déterminé auquel appliquer les méthodes envisagées et susceptible d'en fournir une bonne illustration.

Mon choix s'est porté sur le système ternaire eau, alcool éthylique, éther éthylique.

Voici pourquoi :

Ce système se prête particulièrement bien à l'examen des différentes natures d'équilibres. En effet :

a) Il existe entre les constituants une zone de démixtion en deux couches liquides, et une seule.

b) Les températures de congélation des constituants sont respectivement 0° , $-114,5^{\circ}$ et $-116,3^{\circ}$. La surface de cristallisation du système, s'étendra donc au moins de 0° jusqu'à $-116,3^{\circ}$.

Ce système présente d'autre part un intérêt tout particulier.

En effet :

a) Ses constituants individuels sont d'une importance considérable. La vérification de leurs constantes physiques, les méthodes analytiques employées seront donc intéressantes en elles-mêmes.

b) La récupération du dissolvant des nitrocelluloses, constitué d'eau, d'alcool et d'éther, se fait par entraînement de vapeur à basse température.

c) Le mélange ternaire (dans certaines proportions) possède des propriétés dissolvantes et gélifiantes spéciales ou, mieux, gélifiantes qui s'étendent au mélange binaire alcool-éther, à l'exclusion de l'alcool et de l'éther purs. A défaut d'explication plus satisfaisante, il avait fallu se résoudre à en chercher l'origine dans une combinaison moléculaire d'alcool et d'éther. Il était donc indiqué de s'attacher plus particulièrement à la recherche de complexes plus ou moins stables dont les courbes de congélation sont susceptibles de révéler l'existence et la composition.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Les éléments classiques relatifs aux équilibres physico-chimiques, à la loi des phases et à la théorie des solutions, exposés dans les cours et les traités de physique générale, (BOUASSE) ⁽²⁾ (FABRY) ⁽³⁾ (BRUHAT) ⁽⁴⁾ etc... suffiront largement à la compréhension de ce qui va suivre.

Les notions auxquelles le présent travail fait appel sont donc assez élémentaires dans leur ensemble pour qu'il ne m'ait paru nécessaire ni de rappeler en détail la nature des phénomènes auxquels il est référé, ni de donner des explications sur la terminologie employée.

Mais il n'est pas inutile de signaler que l'on doit à ROOSEBOOM ⁽⁵⁾ et à ses collaborateurs un exposé très complet sur les équilibres hétérogènes — exposé qu'illustrent de nombreux mémoires de SCHREINEMAKERS ⁽⁶⁾, MEERBURG ⁽⁷⁾ etc...

On consultera encore utilement les publications du laboratoire cryogénique de Leyde relatives à certains équilibres à basse température et aux cryostats de précision utilisables jusqu'aux voisinage du zéro absolu. Lire encore : sur les équilibres hétérogènes faisant intervenir une phase vapeur la thèse de BARBAUDY ⁽⁸⁾, la monographie de HILDEBRAND ⁽⁹⁾ en ce qui concerne les théories des solutions et le manuel de RIVETT ⁽¹⁰⁾ sur la règle des phases.

Je n'insisterai pas non plus sur l'utilisation des diagrammes triangulaires. Leur emploi est devenu courant dans beaucoup de laboratoires. On trouvera un exposé de leurs propriétés dans le cours de thermodynamique de BOUASSE ⁽²⁾ (t. II), dans différents mémoires relatifs à des mélanges ternaires MARQUÉYROL

et GOUTAL ⁽¹¹⁾, BARBAUDY ⁽⁸⁾, etc... enfin dans une brochure récente, (PASCAL) ⁽¹²⁾ reproduite presque in extenso dans la préface du Traité de Chimie Minérale, (PASCAL) ⁽¹³⁾.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TIMMERMANNS. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **37**, 409, 1928.
- (2) BOUASSE. — *Cours de thermodynamique* (2 vol.), Paris, Delagrave.
- (3) FABRY. — *Eléments de thermodynamique*. Paris, A. Colin.
- (4) BRUHAT. — *Cours de Physique*. Paris, Masson et C^{ie}, 1926.
- (5) ROOSEBOOM. — *Die heterogenen Gleichgewichte*, etc., t. III, *die ternären Gleichgewichte* (2 vol.), Braunschweig, 1911 et 1913.
- (6) SCHREINEMAKERS. — *Z. phys. Chem.*, **33**, 78, 1900 ; **25**, 543, 1898, etc.
- (7) MEERBURG. — *Z. phys. Chem.*, **40**, 640, 1902, ; **40**, 656, 1902, etc.
- (8) BARBAUDY. — *Thèse*. Paris, 1925, p. 1 et seq.
- (9) HILDEBRAND. — *Solubility. The chemical Catalog Cy Inc.*, N. Y., 1924.
- (10) RIVETT. — *The phase rule*. Oxford, The Clarendon Press 1923.
- (11) MARQUEYROL et GOUTAL. — *Mémorial des Poudres*, **19**, 368, 1922.
- (12) PASCAL, *Introduction à l'étude des diagrammes utilisés en chimie*. Paris. Les cours des Facultés
- (13) PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, T. I, p. 27, Masson et C^{ie} Paris, 1931.

PREMIÈRE PARTIE

SUR LA CONSTRUCTION DES THERMOSTATS ET DES CRYOSTATS

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DU THERMOSTAT

REMARQUES PRÉLIMINAIRES

Les cryostats employés dans les déterminations d'équilibres physico-chimiques et dans les laboratoires de chimie doivent être robustes, rapidement réglables, et leur précision, toujours supérieure à quelques dixièmes de degré doit pouvoir, moyennant certaines précautions, atteindre le centième de degré. Leurs dimensions sont conditionnées par celles des appareils à y introduire.

Dans quelle mesure est-il possible d'obtenir ces résultats avec les montages usuels et le type d'appareil le plus simple, c'est-à-dire avec un réglage électrique par régulateur à dilatation de liquide ?

Quand faut-il, au contraire, avoir recours à des appareils spéciaux dont la littérature chimique fournit nombre de modèles, mais où la précision ne s'obtient qu'au prix d'une complication considérable de construction et d'une grande délicatesse de maniement ?

Ces questions feront l'objet de la présente étude.

Pour y répondre, il faut, au préalable, établir le rôle respectif des différents facteurs qui contribuent à fixer à chaque instant la température de l'appareil, c'est-à-dire reprendre brièvement la question du réglage du thermostat en général.

GÉNÉRALITÉS

Si on disposait d'un procédé parfait d'isolement thermique, et qu'on veuille simplement maintenir fixe la température d'une enceinte close où ne se produit aucun phénomène thermique, il suffirait d'amener une fois pour toutes cette enceinte à la température voulue qu'elle conserverait par la suite indéfiniment.

Pratiquement, s'il est possible, dans certains cas, d'éviter toute perturbation intérieure à l'enceinte, il n'existe pas d'isolement parfait. La différence entre la température de l'enceinte et la température *ambiante moyenne* provoquera un flux de chaleur qu'il faudra *compenser*. Nous entendrons pas « pertes » le flux de chaleur dirigé vers l'extérieur ; il pourrait être négatif pour certains cryostats.

Les *fluctuations de la température ambiante* modifieront constamment la valeur instantanée des pertes, et par conséquent la température de l'enceinte.

Il faudra mettre en jeu la *régulation proprement dite*. Celle-ci devra également *corriger les fluctuations accidentelles du flux de chaleur de la compensation*.

Même si la compensation des pertes était parfaite en grandeur, il faudrait encore que les deux phénomènes se développent en même temps et aux mêmes points des surfaces limitant l'enceinte thermostatique. Ces deux conditions soulèvent le problème de l'inertie du régulateur et de la compensation d'une part, et d'autre part le problème de l'uniformisation des températures dans l'espace.

Enfin la compensation est ajustée aux pertes par l'intermédiaire de l'organe appelé régulateur, dont le défaut de fidélité superpose à l'imprécision d'un thermostat donné ses variations propres.

RÉGIMES DE FONCTIONNEMENT

Le réglage consiste à faire alterner, par le jeu du régulateur, des régimes de chauffage et de refroidissement dont nous allons déterminer quantitativement la valeur en fonction des conditions préimposées à l'appareil.

Ces vitesses constituent les données fondamentales dans la réalisation de tous les thermostats. En dernière analyse, ce sont elles, et elles seules, qui conditionnent la précision qu'il est possible d'obtenir.

Pour plus de généralité, supposons que, dans l'emploi qu'on veut faire du thermostat, il se produise dans l'appareil qu'on y place un phénomène thermique susceptible de développer une quantité de chaleur par seconde égale, au maximum à $Q_{\max}$ et au minimum à $Q_{\min}$.

D'autre part, si T est la température qu'on veut maintenir fixe, et si la température Θ du milieu extérieur peut varier entre $\Theta_{\min}$ et $\Theta_{\max}$ (dans les conditions d'emploi de l'appareil) les pertes par seconde, varieront entre les valeurs extrêmes :

$$(1) \quad p_{\min} \simeq E(T - \Theta_{\max})$$

$$(2) \quad p_{\max} \simeq E(T - \Theta_{\min})$$

où E est le coefficient d'échange entre l'extérieur et l'enceinte thermostatique.

Si on veut pouvoir faire porter le réglage exclusivement sur un chauffage électrique il faut que la différence entre les pertes minima et le maximum du phénomène thermique soit positive, c'est-à-dire qu'on ait :

$$(3) \quad p_{\min} - Q_{\max} \geq 0 \quad \text{ou} \quad E(T - \Theta_{\max}) - Q_{\max} \geq 0,$$

Ceci impose à E une limite inférieure fonction de Q et de $\Theta_{\max}$ et peut, d'autre part, obliger à substituer à l'atmosphère du laboratoire un milieu extérieur plus froid entourant l'appareil, soit quand $Q_{\max}$ est très important, soit quand T est inférieur à $\Theta_{\max}$ même si Q est nul (cas de cryostats).

En tous cas, on peut considérer que le thermostat se trouve ramené à fonctionner entre les pertes $P_{\max}$ et $P_{\min}$ définies par les égalités :

$$(1 \text{ bis}) \quad P_{\min} = p_{\min} - Q_{\max}$$

$$(2 \text{ bis}) \quad P_{\max} = p_{\max} - Q_{\min}$$

et que nous ferons seules entrer en ligne de compte.

Facteurs du fonctionnement. — Pour compenser les pertes, il est logique de scinder la compensation en deux parties.

1° Une *compensation permanente* chargée de compenser la perte $P_{\min}$ aussi complètement que possible. Cette compensation est mise en œuvre une fois pour toutes. Elle n'est plus soumise à aucune modification volontaire, mais seulement aux fluctuations survenant dans le phénomène employé pour la compensation. Si par exemple le courant de compensation est le courant alternatif 110v, sans régulateur d'intensité, ces variations peuvent, dans le cours d'une même journée, modifier dans le rapport de 1 à 1, 6 l'énergie développée dans une même résistance.

Les valeurs extrêmes de la compensation permanente étant $w_{\min}$ et $w_{\max}$ telles que $\frac{w_{\max}}{w_{\min}} = \alpha$, on devra avoir :

$$w_{\max} \leq P_{\min}$$

Posons :

$$w_{\max} = P_{\min} - \varepsilon \quad (4)$$

On en tire :

$$w_{\min} = \frac{1}{\alpha} (P_{\min} - \varepsilon) \quad (5)$$

2° Outre la compensation permanente, on devra disposer d'une *compensation d'appoint*. Comme la première, elle recevra, de la part de l'expérimentateur, une valeur fixe pour un réglage donné, et ne sera plus soumise qu'aux fluctuations de la source de compensation. Elle obéit à la commande du régulateur qui doit, avec à propos, la provoquer ou la faire cesser par « tout ou rien ».

La *compensation totale* W , somme des deux autres devra satisfaire à :

$$W_{\min} \geq P_{\max}$$

Posons :

$$W_{\min} = P_{\max} + \varepsilon' \quad (6)$$

on aura donc :

$$W_{\max} = \alpha (P_{\max} + \varepsilon'). \quad (7)$$

Régimes limites de fonctionnement. — Il est possible de caractériser le fonctionnement du thermostat par deux régimes extrêmes, le premier, ou *régime*

limite supérieure correspond au chauffage maximum c'est-à-dire à la simultanéité d'une tension électrique maximum et de pertes minima. La chaleur fournie par seconde au thermostat sera alors $W_{\max} - P_{\min}$ pendant les périodes de chauffage, $w_{\max} - P_{\min}$ pendant les périodes de refroidissement. Réciproquement, le refroidissement maximum correspond à un *régime limite inférieur* qui développe $W_{\min} - P_{\max}$ pendant le chauffage et $w_{\min} - P_{\max}$ pendant le refroidissement.

Si K est la capacité calorifique du thermostat, la vitesse de chauffage en régime limite supérieur sera :

$$(8) \quad C_{\max} = \frac{1}{K} (W_{\max} - P_{\min}) = \frac{1}{K} \alpha (P_{\max} + \epsilon') - P_{\min} = \frac{1}{K} [\alpha P_{\max} - P_{\min} + \alpha \epsilon']$$

c'est le maximum maximorum des vitesses de chauffage.

La vitesse correspondante de refroidissement est :

$$\frac{1}{K} (P_{\min} - w_{\max}) = -\frac{\epsilon'}{K}.$$

En régime limite inférieur, la vitesse de refroidissement est :

$$(9) \quad R_{\max} = \frac{1}{\alpha K} (\alpha P_{\max} - P_{\min} + \epsilon).$$

c'est le maximum maximorum des vitesses de refroidissement.

La vitesse de chauffage correspondante est $\frac{\epsilon'}{K}$.

Comment agir sur les différents facteurs pour diminuer autant que possible $C_{\max}$ et $R_{\max}$, qui correspondent au fonctionnement le plus défavorable ?

a) *Source de la compensation.* — Le coefficient α ne dépend que de la source de compensation employée. Nous avons dit qu'avec le secteur 110 v, il pouvait atteindre 1,6. Les régulateurs de courant commerciaux l'abaissent à 1,1 et même moins. L'emploi d'une batterie d'accumulateurs le réduit encore. *Il n'y a jamais d'inconvénient à le diminuer.*

b) *Isolement.* — Si on tient compte des égalités précédentes et qu'on pose :

$$\Theta_{\max} = \Theta_{\min} + \Delta$$

on a :

$$\alpha P_{\max} - P_{\min} = E[(T - \Theta_{\min})(\alpha - 1) + \Delta] + Q_{\max} - \alpha Q_{\min}. \quad (10)$$

Il faut donc réduire E , et, pour cela, augmenter l'isolement autant que le permettent la condition (3) relative au phénomène thermique, ou le mode d'emploi de l'appareil (encombrement, nécessité d'ouvertures dans le couvercle de l'appareil, portions émergentes de l'appareillage introduit dans le thermostat, etc...). Dans ces limites, *il n'y a aucun inconvénient à diminuer E .*

c) *Fluctuations de la température ambiante.* — On peut agir sur Δ en substituant au milieu ambiant un milieu artificiel extérieur, ou préthermostat, qu'il faut ajuster autant que possible au voisinage de la température T . La difficulté est alors d'entourer uniformément l'enceinte secondaire.

L'emploi de cette technique est inévitable lorsqu'on opère aux températures inférieures à la température ordinaire. Dans les autres cas, il n'est généralement pas utile de compliquer ainsi le montage tant qu'on ne cherche pas à dépasser la précision du centième de degré.

d) Enfin, l'augmentation de la *capacité calorifique* K de la partie utile du thermostat agit favorablement mais entraîne une augmentation du volume, ce qui accroît la surface extérieure et par conséquent les difficultés d'isolement ; en outre, l'encombrement et l'appareillage que nécessite alors l'uniformisation de la température peuvent présenter des difficultés.

e) *Valeurs des compensations.* Si on emploie directement l'enceinte thermostatique, il faut réduire ε et ε' autant qu'on le peut. Néanmoins, ils ne doivent pas être rigoureusement nuls pour que la régulation se produise. En effet, quand le régime de fonctionnement est, par exemple, le régime limite inférieur, si ε' est identiquement nul, la température est en équilibre indifférent pour toute valeur inférieure à T . Des considérations analogues s'appliquent à ε . D'ailleurs on peut réduire $\frac{\varepsilon}{K}$ et $\frac{\varepsilon'}{K}$ à des valeurs de l'ordre du millième de degré par minute. Toute augmentation de ε' au delà de cette valeur est nuisible. Il en est de même de ε , à moins qu'on n'emploie le thermostat comme enceinte primaire d'un appareil à enceintes doubles sans régulation de l'enceinte secondaire (THERMOSTAT de TIAN) ⁽¹⁾. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, il peut y avoir intérêt à augmenter ε dans certaines limites de façon à rendre plus constante la température moyenne de l'enceinte primaire, fut-ce au détriment de la constance de la température instantanée.

CHAPITRE II

UNIFORMITÉ DE LA TEMPÉRATURE

Beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux ont porté sur le mécanisme du réglage. Au contraire, il ne semble pas qu'on se soit préoccupé de vérifier expérimentalement l'uniformité des températures réalisables dans les conditions usuelles.

On ne pourrait réaliser l'uniformité parfaite de température dans une enceinte comportant des pertes et une compensation qu'en réalisant l'une des trois conditions suivantes.

1° Les pertes sont complètement supprimées, et par conséquent la compensation.

2° Les pertes et la compensation prennent naissance aux mêmes points et en même temps.

3° Le milieu thermostatique est parfaitement conducteur.

Pratiquement, on cherche à se rapprocher de ces trois conditions, en isolant, en plaçant le chauffage au voisinage de la paroi, en employant des parois métalliques et des bains liquides fortement agités.

Uniformité de la température dans un bain d'eau agité. — A l'aide d'un couple thermo-électrique, j'ai exploré la répartition de la température dans un bain d'eau de 40 litres, brassé par un agitateur (à deux hélices de 12 centimètres de diamètre à pas inverses), chauffé par une résistance électrique et réglé à l'aide d'un régulateur à toluène. Le bain était contenu dans une bassine en fer émaillé ($d = 40$ centimètres, $h = 40$ centimètres) sans couvercle, recouverte latéralement de caoutchouc mousse sous une épaisseur de 1 cm. 5.

Résultats. — *a)* Quand on fait croître l'agitation au sein du liquide les gradients de température diminuent jusqu'à ce que la vitesse de rotation de l'agitateur ait atteint 120 tours/min environ. Ils ne semblent plus modifiés sensiblement ensuite.

Avec une telle agitation, une différence de température de 30° entre le milieu extérieur et le bain, et un chauffage localisé mais placé au voisinage de l'agitateur, on obtient les résultats suivants :

1° *Chauffe-eau commercial isolé sous silice.* — Quand la vitesse de chauffage n'excède pas 0,02° par minute, la température est uniforme à moins de 0,02° près dans tout le volume du liquide sauf au voisinage immédiat (quelques milli-

mètres) du chauffe-eau du côté opposé à l'agitateur, où la variation atteint le dixième de degré.

Quand la vitesse de chauffage atteint $0,04^{\circ}$ à $0,05^{\circ}$ par minute, l'uniformité n'est plus réalisée dans l'ensemble du bain qu'à $0,04^{\circ}$ près, et au voisinage immédiat du chauffage l'écart atteint plusieurs dixièmes de degré.

Remarquons qu'en fonction du temps, les fluctuations de la température en un même point, varient alors approximativement de $0,03^{\circ}$ à $0,06^{\circ}$.

2° Si on emploie *un chauffe-eau commercial à spires déliées dans une gaine de métal* (où le fil est isolé de la gaine par des perles de terre et de verre) les gradients de température sont réduits de 25 % environ dans l'ensemble du bain et la température au voisinage du chauffe-eau est peu différente de celle des autres points.

3° Avec un *fil nu, verni ou émaillé*, bobiné sur un support à claire-voie au voisinage de l'agitateur, la différence de température entre les différents points restait inférieure au centième de degré, même lorsque la vitesse de chauffage dépassait $0,05^{\circ}$ par minute avec une fluctuation de température de l'ordre de $0,02^{\circ}$ à $0,03^{\circ}$ en fonction du temps.

Dans tous les cas l'uniformité de température pendant *les périodes de refroidissement* était meilleure que le centième de degré.

CHAPITRE III

SUR LES RÉGULATEURS A DILATATION DE LIQUIDE

QUALITÉS PROPRES DU RÉGULATEUR

Sensibilité. — Bien que le terme de « sensibilité » ait servi à désigner toutes sortes de grandeurs associées aux régulateurs, il semble logique de le réserver à la variation du niveau de mercure correspondant à une variation de 1° de la température propre du régulateur. Elle est proportionnelle au volume de liquide employé, à son coefficient de dilatation et à l'inverse de la section du capillaire.

Il n'est pas nécessaire (TIAN) ⁽¹⁾ pour parler de la température du régulateur que celle-ci soit uniforme : c'est la température telle qu'elle est définie par le niveau de mercure. Remarquons que cette température n'est pas la moyenne arithmétique des températures extrêmes des différents points du régulateur, mais la valeur moyenne de la température définie en fonction de la position de chaque point et exprimée par

$$\theta = \frac{1}{V} \int \int \int \theta(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz$$

étendue au volume du toluène.

Zone de réglage. — Nous appellerons ainsi la zone des températures propres du régulateur comprise entre la plus basse des températures où le régulateur provoque la compensation d'appoint et la plus haute de celles où il la fait cesser. L'existence de la zone de réglage traduit le fait bien connu que le contact et la rupture entre le mercure et la pointe métallique du régulateur ne se produisent pas à une température unique, mais à deux températures distinctes appelées températures critiques ascendante et descendante (TIAN) ⁽¹⁾.

La zone de réglage est inversement proportionnelle à la sensibilité. Elle dépend en outre de la pureté du mercure et du verre.

Fidélité du régulateur. — C'est la constance des températures critiques ci dessus définies.

Elle peut être perturbée :

1° par l'étincelle de rupture qui provoque la souillure du mercure, du verre ou de la pointe métallique ; on réduit beaucoup cette étincelle en prenant, pour la

commande de la compensation d'appoint, un relais de basse tension ($< 2v$) fonctionnant avec moins de 250 milliampères et en s'arrangeant (LARSON) ⁽²⁾ pour court-circuiter le relais par le régulateur de manière à éviter à la surface du mercure l'étincelle chaude.

2° par les variations de la pression atmosphérique ; selon le liquide employé dans le régulateur, celles-ci peuvent être nulles, (mercure) ou équivaloir environ à 1/1000° par centimètre de mercure ; il est possible de les éliminer grâce à des appareils clos dont on a décrit de nombreux modèles : il suffit d'utiliser un bouchon de liège cacheté au golaz.

3° par la colonne émergente du régulateur qu'on doit supprimer toutes les fois que la chose est possible, ou maintenir à l'abri des variations de la température extérieure quand sa présence est inévitable, (températures inférieures à -39° qui congèleraient le mercure).

RELATIONS ENTRE LE RÉGULATEUR ET LE BAIN

La seule prédétermination que l'on effectue en général avant de construire un thermostat, consiste à calculer le volume du toluène (ou de tout autre liquide organique à grand coefficient de dilatation), de manière que la variation de température admissible dans le bain thermostatique corresponde à une dénivellation importante du mercure dans le capillaire — étant admis que la température du toluène est uniforme et identique à celle du thermostat.

Mais alors, comme l'a fait remarquer TIAN, ⁽¹⁾ « ... la sensibilité propre du régulateur est tout à fait disproportionnée avec la sensibilité effective du « réglage », et, de l'avis de cet auteur, mieux vaut employer simplement un régulateur à mercure seul, sans toluène ou autre liquide organique.

Le régulateur à mercure seul, a l'avantage de ne pas être sensible aux variations de la pression atmosphérique, comme le sont les liquides organiques, très dilatables, mais très compressibles. En outre, la grande conductibilité thermique du mercure réduit pratiquement l'inertie du régulateur à celle de son enveloppe de verre.

Par contre, la sensibilité de ces appareils est beaucoup moindre et les modifications de la surface de mercure dans le capillaire prennent une importance que ne vient plus compenser la grande sensibilité du régulateur.

D'autre part, le mercure n'est pas accessible aux températures inférieures à -39° .

Pour permettre, dans telles conditions particulières, de déterminer à l'avance la nature et les caractéristiques du régulateur à employer, il faut en premier lieu connaître les relations existantes entre le bain et le régulateur, et les gradients de température susceptibles de s'établir entre eux aux différents régimes.

La généralité a été admise *a priori* par les auteurs qui ont eu l'occasion

d'envisager l'inertie des régulateurs, que les échanges de chaleur étaient régis, entre le liquide thermostatique et le liquide dilatable, par la loi de Newton.

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\lambda} (T - \theta) \quad (1)$$

où θ est la température propre du régulateur, T , celle du bain, t est le temps et λ une constante, ayant les dimensions d'un temps, qui caractérise et définit mathématiquement l'inertie du régulateur. En raison de la complexité des phénomènes mis en jeu (hystérésis de dilatation du verre, non uniformité de la température du toluène, etc.), il pouvait paraître surprenant qu'une formule aussi simple pût représenter les échanges de chaleur avec une approximation suffisante, dans les conditions usuelles d'emploi des régulateurs.

C'est le premier point que je me sois proposé de vérifier expérimentalement.

Restait ensuite à mesurer des ordres de grandeur permettant de prédéterminer le régulateur adapté à tel ou tel cas particulier.

Principe de la méthode. — Si l'équation (1) est applicable, lorsque la variation de température T du bain liquide est linéaire, la température θ du régulateur lui est reliée par l'équation :

$$(2) \quad \theta = T - r\lambda + (\theta_0 - T_0 + r\lambda)e^{-\frac{t}{\lambda}}$$

T_0 et θ_0 sont respectivement les températures du bain et du régulateur à l'instant initial (en particulier $\theta_0 = T_0$ si on part d'un équilibre), et r est la vitesse de variation de la température du bain.

On doit donc observer, au bout d'un temps très court, entre le régulateur et le bain thermostatique, une différence de température $r\lambda$ constante pour un régime de chauffage donné, et proportionnelle à la vitesse de chauffage du bain.

J'ai donc fait varier linéairement à différentes vitesses la température d'un bain liquide énergiquement agité où se trouvaient des régulateurs de formes et de volumes divers, et j'ai noté, à intervalles réguliers la température du bain et la température du régulateur définie par le niveau du mercure dans le capillaire.

Dispositif expérimental. — Les régulateurs sont en pyrex, pour éviter, dans la mesure du possible, la dilatation de l'enveloppe. Ils ont la forme que représente la figure 1. La partie B, branche de droite du tube en U est identique pour tous les régulateurs, l'ampoule A seule étant modifiée, mais conservant une même épaisseur de paroi.

Pour éviter le collage du mercure dans le capillaire, il y a intérêt à ne pas abaisser le diamètre de celui-ci au dessous de 0,6 mm. ; c'est ce diamètre qui a été adopté.

L'appareil est lavé au mélange sulfochromique chaud, à l'eau et à l'alcool, et séché par un courant d'air.

Le remplissage est fait en introduisant un peu de mercure au fond de l'U, puis le toluène par la pointe P (figurée en pointillé). Après remplissage on scelle cette pointe à la lampe, et la petite bulle d'air qui reste se dissout rapidement, sans être une gêne, si on a eu soin de dégazer à l'avance le toluène par ébullition. Ce procédé de remplissage (WING) ⁽³⁾ évite la montée du toluène le long du mercure.

Le *bain liquide* de 40 litres brassé par un agitateur à pales — tournant à 150 tours par minute — est à température uniforme, à $\frac{1}{1000^{\text{e}}}$ près, dans le voisinage du régulateur et du thermomètre. Sa température est mesurée à l'aide d'un thermomètre au millième de degré dont l'inertie, d'ailleurs très faible par rapport au régulateur, est déterminée à l'avance. Il en est tenu compte dans l'évaluation de l'inertie du régulateur.

La *température du régulateur* est simplement déduite du niveau du ménisque. Celui-ci est lu à l'aide d'une lunette à oculaire micrométrique.

Les *vitesse de chauffage et de refroidissement* constantes que j'ai employées allaient de quelques millièmes à quelques centièmes de degré par minute, vitesses qui correspondent aux conditions d'emploi habituelles des thermostats à liquide.

Mode opératoire. — Le thermomètre et le régulateur sont disposés dans le bain d'eau, au voisinage l'un de l'autre, de manière que les deux ménisques de mercure puissent être lus simultanément avec la lunette.

De manière à tenir compte des irrégularités possibles des diamètres des capillaires, j'ai fait un étalonnage préalable des niveaux atteints par le mercure pour différentes températures constantes du bain, en attendant assez pour que l'équilibre soit réalisé. Entre ces repères, la température du régulateur se déduit du niveau de mercure par interpolation linéaire.

L'étalonnage fait, la mesure proprement dite consiste à alimenter en courant constant, à partir d'un instant bien déterminé, une spirale chauffante placée dans le bain. On obtient alors une variation linéaire de la température du bain. On note à intervalles réguliers la température du liquide et celle du régulateur. On opère avec des vitesses de chauffage et de refroidissement diverses, tantôt à partir d'un équilibre, tantôt à partir d'une variation de température déjà linéaire, mais de vitesse différente.

Pendant toute la durée des mesures, le thermomètre et le régulateur restent soumis à des chocs répétés qui réduisent autant que possible les saccades dans le déplacement des ménisques.

Résultats expérimentaux. — Contrairement à ce que j'avais pensé *a priori*, la loi de Newton et ses conséquences se vérifient avec une approximation très suffisante, λ étant constant à 40 % près pour un même régulateur. C'est ce que montrent sans ambiguïté les courbes obtenues dont la figure 2 donne un exemple.



Fig. 1.

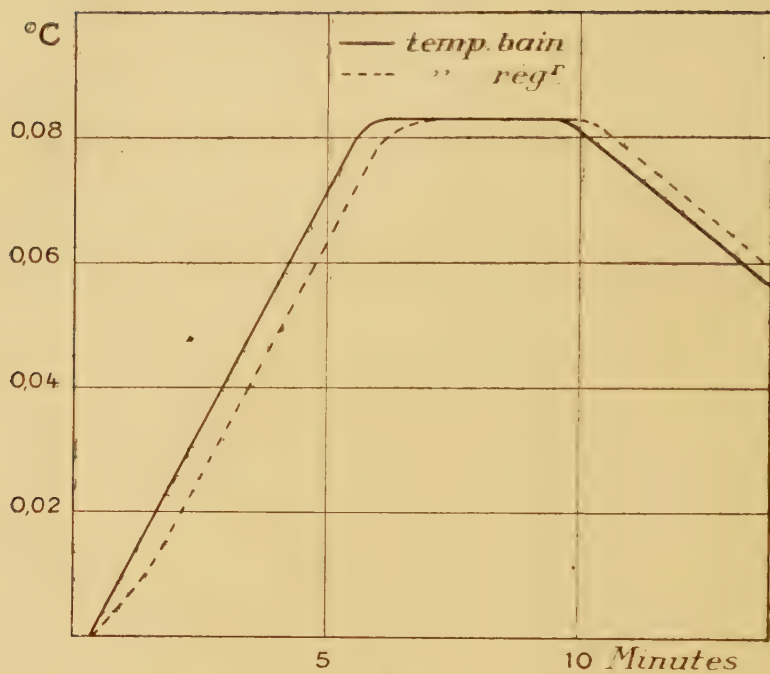


Fig. 2

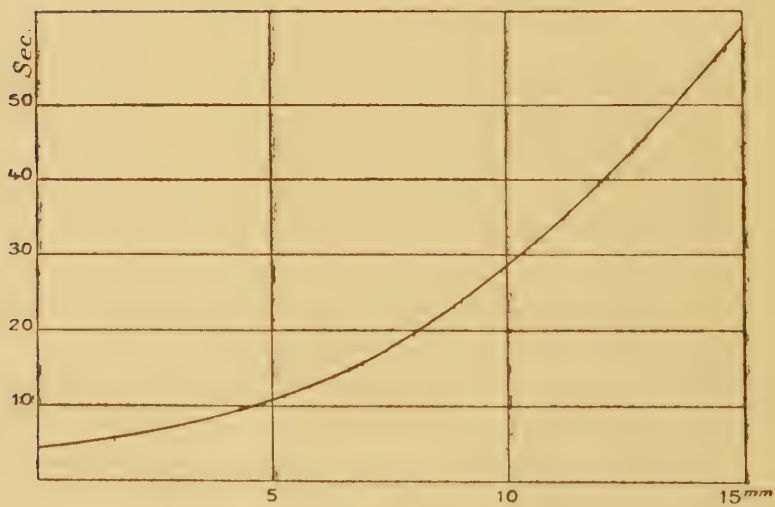


Fig. 3

Inertie λ exprimée en secondes en fonction du diamètre de l'ampoule.

Pour un même diamètre de l'ampoule de toluène, le coefficient λ est indépendant de la longueur de l'ampoule (j'ai employé des longueurs supérieures à quelques centimètres et des diamètres qui ne dépassaient pas 20 millimètres). C'est-à-dire que les phénomènes se reproduisent identiques à eux-mêmes dans toutes les sections droites de l'ampoule.

Ce résultat était prévisible, mais il était nécessaire de le vérifier, car il se trouve en contradiction formelle avec les conclusions de Kambara et Matsui ⁽⁴⁾. D'après ces auteurs, l'accroissement de longueur d'un régulateur de diamètre donné entraînerait une augmentation proportionnelle de l'inertie. Il est vrai que leur méthode expérimentale semble peu efficace.

En fonction de la section, l'inertie varie comme l'indique la figure 3. Bien que, pour les petits diamètres, les mesures deviennent moins précises, il semble que la courbe puisse être extrapolée comme il est indiqué ; l'ordonnée à l'origine paraît correspondre à l'inertie propre de l'enveloppe de verre, c'est-à-dire à celle de régulateurs à mercure seul. Elle est de l'ordre de 3 à 6 secondes.

CHAPITRE IV

FLUCTUATIONS DE LA TEMPÉRATURE THERMOSTATIQUE

Les fluctuations maxima de la température du bain, ou température thermostatique dépendent en définitive : 1° des qualités propres du régulateur ; 2° de l'inertie entre le régulateur et le bain ; 3° de l'inertie entre la compensation des pertes et le bain. L'influence de ces deux derniers facteurs est proportionnelle à la somme $R_{\max} + C_{\max}$ des vitesses de chauffage et de refroidissement maxima correspondant aux régimes limites.

Inertie entre la compensation des pertes et le bain. — Lorsque la commande de la compensation d'appoint est coupée, une certaine quantité de chaleur peut encore être fournie au bain. Elle est pratiquement nulle pour les vitesses de chauffage qu'on est amené à donner aux thermostats à liquides usuels, lorsque la résistance de chauffage est constituée par un fil nu, émaillé ou verni, bobiné sur un support à claire-voie placé au voisinage de l'agitateur.

Avec des résistances gainées de métal, l'inertie n'est plus négligeable. Elle est approximativement de 25 secondes pour un chauffe-eau commercial de 500w 110v isolé dans ces conditions. L'inertie atteint une minute et plus, pour un chauffe-eau commercial isolé sous silice (100w 110v).

Représentation d'ensemble des résultats. — Ces données jointes à celles du précédent chapitre permettent de construire le graphique (fig. 4) ci-dessous.

En abscisses sur l'axe ox sont portées les vitesses de chauffage (ou de refroidissement) en dix millièmes de degré par seconde, en ordonnées oy , oy' les températures. Les droites du faisceau (1) représentent l'écart de température entre le régulateur et le bain pour divers diamètres de l'ampoule du régulateur, celles du faisceau (2) correspondent aux divers modes de chauffage électrique.

Si on porte $R_{\max} + C_{\max}$ en abscisse, la somme des valeurs absolues des ordonnées donne, connaissant le diamètre de l'ampoule du régulateur et le mode de chauffage employé, l'écart maximum de la température du bain de part et d'autre de la zone de réglage ; dans le quadrant xoy on obtient la contribution apportée aux fluctuations de température par l'inertie entre le régulateur et le bain, dans le quadrant $y'ox$ la contribution due à l'inertie du chauffage.

A la somme de ces écarts, s'ajoutent les variations dues au régulateur lui-même.

Même avec des diamètres de capillaire supérieurs à 0,6 mm. et avec du verre, du mercure et une pointe de nickel très propres, en évitant l'étincelle de

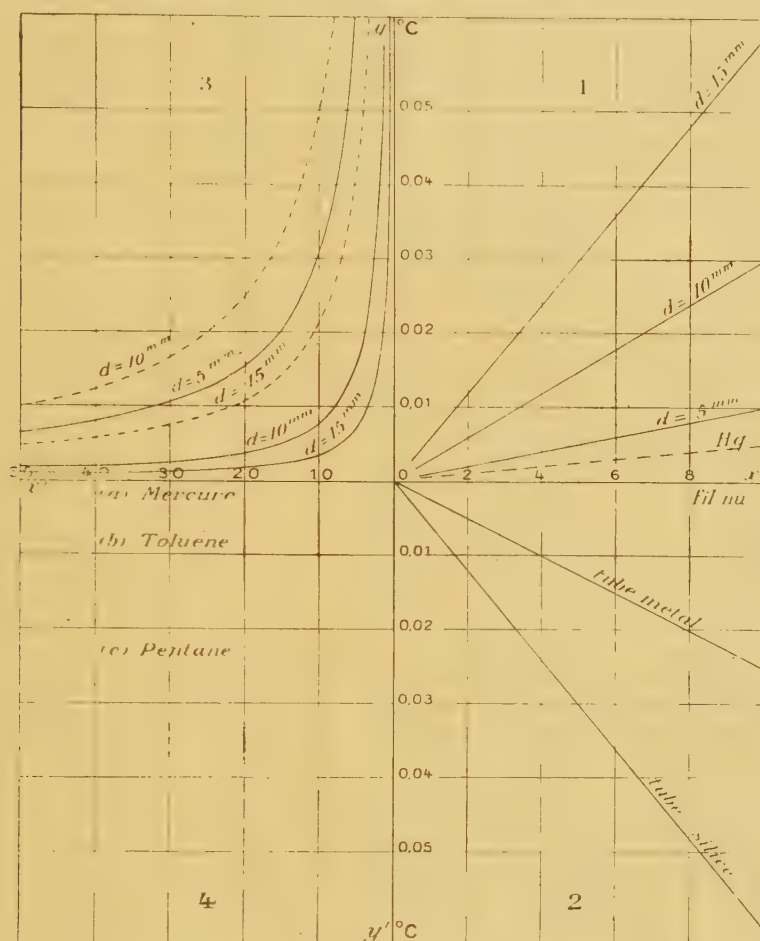


Fig. 4

rupture, il ne semble pas prudent de compter sur une constance du niveau d'ouverture et de fermeture du circuit de relais meilleure que 0,1 mm. à 0,2 mm, à moins peut-être que le réglage soit suffisamment parfait dans son ensemble pour que la fluctuation du niveau de mercure ne dépasse pas une modification de la forme du ménisque. Dans des cas moins favorables, la fluctuation atteint plusieurs dixièmes de millimètres.

La variation correspondante δ de la température est donnée par la formule

$$\delta \times A \times \frac{\pi D^2}{4} \times L = 0,02 \times \pi \times \frac{d^2}{4}.$$

où A est le coefficient de dilatation cubique du liquide régulateur, D le diamètre de l'ampoule, L sa longueur, d le diamètre du capillaire et où la zone de réglage correspond à une différence des niveaux du mercure de 0,02 cm. Elles sont représentées dans le quadrant (3) du graphique. Les longueurs L sont portées en abscisses, et δ en ordonnées pour différentes valeurs de D . Les courbes en trait plein correspondent au toluène. Les courbes en trait pointillé au mercure. Enfin dans le quadrant (4) est portée la variation de température équivalente à une variation de pression de 10 centimètres de mercure. Cette erreur disparaît avec un appareil clos.

CHAPITRE V

APPLICATION

PRÉDÉTERMINATION D'UN THERMOSTAT A LIQUIDE

Un très petit nombre d'approximations successives (très généralement une seule est suffisante) permettent à l'aide du graphique (fig. 4) de déterminer à l'avance, en fonction de la température et de la sensibilité voulues, en tenant compte des valeurs que pourra prendre la température de la salle pendant la durée d'emploi de l'appareil, les caractéristiques à attribuer aux différents organes d'un thermostat à liquide.

Le point de départ de la première approximation est la nature du récipient utilisable comme enceinte thermostatique, la nature de l'isolement et celle du courant électrique dont on dispose le plus commodément.

D'après ces données, un calcul simple (ou une expérience préalable) donnent un ordre de grandeur de $R_{\max} + C_{\max}$ (voir page 10). On porte cette valeur suivant *or.* D'après la précision voulue, on voit immédiatement quels sont les modes de chauffage à éliminer et s'il existe un diamètre d'ampoule convenable (soit avec un régulateur à mercure, soit avec un appareil à toluène). S'il en existe un, les courbes du quadrant (3) fournissent la longueur qu'il faut lui attribuer pour que la somme des écarts obtenus reste inférieure à la précision voulue. Enfin, l'ordonnée du quadrant (4) montre s'il faut, ou non employer un régulateur éliminant les variations de la pression atmosphérique.

Si l'on n'a pas trouvé de diamètre répondant aux conditions désirées, ou si la longueur correspondante s'est trouvée trop grande pour que le régulateur réalisé tienne dans le bain et y soit bien exposé à l'agitation du liquide, il faut agir sur la compensation (en utilisant un régulateur de courant) ou sur les pertes, en augmentant l'isolement, ou sur la capacité calorifique du bain en employant un récipient plus grand.

On calcule la nouvelle valeur de $R_{\max} + C_{\max}$ et on recommence comme plus haut, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on se trouve limité, soit par l'encombrement, soit par la maniabilité, ou par le phénomène thermique Q (voir p. 8).

Si alors le problème est insoluble, il faut avoir recours à un montage spécial. Le système de la pointe oscillante de Goury ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ par exemple permet avec un régulateur à mercure d'améliorer encore beaucoup les résultats. Enfin l'emploi de thermostats à enceintes multiples avec régulation à un seul échelon ou, mieux, avec régulation à chaque échelon, permet d'atteindre des pré-

cisions dépassant celles des thermomètres les plus sensibles. Très généralement, d'ailleurs le montage ordinaire, avec un régulateur à mercure ou à toluène et un mode de chauffage bien choisis permet d'atteindre le centième de degré et même mieux quand on a soin de bien adapter les valeurs des compensations de manière que ε et ε' soient minima.

Voici un exemple relatif à un bain de 40 litres qu'on veut maintenir à 35°. La température ambiante était susceptible de varier de + 10° à + 25°. On dispose d'un récipient cylindrique ($d = 40$ centimètres $h = 40$ centimètres) en tôle émaillée. Si on l'entoure d'une simple couche latérale de un centimètre et demi de caoutchouc mousse sans couvercle ni isolement au fond, les pertes résultantes (déterminées expérimentalement) $P_{\max}$ et $P_{\min}$ satisfont aux inégalités :

$$P_{\min} > 25 \text{ watts} \quad P_{\max} \leq 55 \text{ watts},$$

on a vu que : $\alpha = 1,6$. On en déduit :

$$C_{\max} + R_{\max} \leq 0,0007 \text{ degrés par seconde.}$$

Le graphique montre alors que l'emploi d'un chauffage sous gaine de métal conduit à lui seul à un écart entre les températures extrêmes de 0,017° environ. Si l'on veut une précision meilleure la résistance de chauffage doit être un simple fil qui supprime pratiquement cet écart. Avec un régulateur à toluène de 0 cm. 5 de diamètre et 50 centimètres de long qu'on réalise avec deux ampoules jumelées, on l'obtient une précision meilleure que 0,013° en éliminant l'influence de la pression atmosphérique, de 0,023° dans le cas contraire. On obtient 0,014° avec un régulateur à mercure de 50 centimètres de long et 1 centimètre de diamètre. (A cause de leur poids, il vaut mieux pour pouvoir conserver une enveloppe de verre mince ne pas dépasser ce diamètre avec les appareils à mercure seul.)

Isolons davantage le thermostat (deux couches de feutre en feuilles et un couvercle en bois recouvert de feutre), employons un régulateur de courant donnant $\alpha < 1,1$. La valeur de $R_{\max} + C_{\max}$ tombe au-dessous de 0,0003°/sec. Les mêmes régulateurs donneront respectivement des constances de l'ordre de 0,010° pour l'appareil à toluène garanti contre les variations de pression atmosphérique, 0,020° dans le cas contraire, et 0,012° pour l'appareil à mercure.

Et ainsi de suite.

Conclusion. — Le point important consiste donc à diminuer et à rapprocher les valeurs des pertes et à bien ajuster les compensations. Le régulateur est généralement facile à réaliser, souvent avec un appareil à mercure seul.

CHAPITRE VI

LES CRYOSTATS

Afin d'employer encore une régulation électrique et un chauffage électrique, il est nécessaire que les pertes demeurent toujours négatives, c'est-à-dire que l'enceinte cryostatique tende à se refroidir. Elle sera donc entourée, aussi uniformément que possible par un milieu dont la température, aussi constante que possible, entraîne — abstraction faite de toute compensation — son très lent refroidissement.

Grâce au très bon isolement que procurent les vases de Dewar-d'Arsonval, il n'est pas indispensable d'employer une source de froid à température réglable — comme un liquide bouillant sous pression réglable, par exemple, qui exigerait un appareillage automatique compliqué, mal adapté par surcroît à la réfrigération de volumes importants — pour atteindre un refroidissement lent et régulier. On environne simplement le premier vase de Dewar servant de paroi au cryostat proprement dit d'un deuxième, et on remplit l'espace annulaire qui les sépare de carboglace sèche pour les températures supérieures à -60° , d'air liquide pour les températures plus basses (ROTHER) ⁽⁷⁾, (TAYLOR et SMITH) ⁽⁸⁾. A moins d'avoir à opérer à des températures très différentes et d'exiger une très grande précision il est inutile de prévoir un dispositif de réglage du refroidissement par action sur la pression dans la double paroi du vase de Dewar intérieur (SCOTT et BRICKWEDDE) ⁽⁹⁾. Il suffit généralement des fuites thermiques des vases industriels, que l'on peut au besoin modifier une fois pour toutes. Les fuites par la paroi varient de 12 à $3 \cdot 10^{-6}$ calories par centimètre carré, degré et seconde ; elles peuvent être abaissées encore considérablement par un nouvel étuvage à 200° sous un vide contrôlé à la jauge.

Il faut que le vase extérieur, aussi bon isolant que possible, soit plus haut que l'autre. Le niveau du réfrigérant doit être maintenu au voisinage du haut du vase intérieur, dont le bouchon doit être enfoncé de plusieurs centimètres et recouvert de feuilles de feutre ou ne sont ménagées que les ouvertures indispensables.

Avec la neige carbonique, les valeurs de $P_{\min}$ et $P_{\max}$ sont très voisines ; avec l'air liquide elles s'écartent selon la durée de stockage de l'air. En tous cas, elles sont très petites et la régulation proprement dite est plus facile pour les cryostats que pour les appareils destinés aux températures supérieures à la température ambiante.

Cryostats à liquide. — Les conditions de fonctionnement de ces appareils sont en tous points identiques à celles des thermostats à liquide dont j'ai parlé précédemment et leur prédétermination s'effectue de même manière en tenant compte de l'ordre de grandeur des pertes indiqué ci-dessus.

Si l'on a besoin d'un très grand volume thermostatique et d'une grande ouverture, à des températures supérieures à -30° , on peut employer pour la réfrigération une chambre frigorifique à température automatiquement constante. On y place un thermostat ordinaire dont le liquide est un mélange d'eau et d'alcool méthylique incongelable à -30° . Voir (J. BARBAUDY et A. LALANDE) ⁽¹⁰⁾ la description détaillée d'un semblable appareil.

Le liquide cryostatique. — Bien que leur conductivité et leur fluidité soient inférieures à celles de l'eau, les liquides ou mélanges liquides utilisables aux basses températures permettent par agitation, une très bonne uniformisation de la température. Si les compensations sont bien ajustées aux pertes, le centième de degré s'obtient sans difficulté. Malheureusement, d'autres considérations viennent limiter l'emploi des liquides comme fluides thermostatiques commodes. Jusqu'à -30° , les mélanges d'eau et d'alcool méthylique conviennent parfaitement et au dessus de -120° , le bromure d'éthyle est utilisable ⁽¹¹⁾. Pour descendre un peu plus bas, KANOLT ⁽¹¹⁾ a proposé des mélanges de liquides non inflammables mais qui ont l'inconvénient de se détitrer avec le temps.

Au-dessous, il faut avoir recours à l'éther de pétrole.

Outre les dangers d'explosion (surtout au voisinage d'air liquide riche en oxygène), ce liquide partage avec les précédents l'inconvénient, sinon d'être très toxique, au moins d'exiger quelques précautions de ventilation pour une manipulation prolongée ; de plus, à basse température, ces liquides deviennent visqueux au moindre contact avec l'atmosphère du laboratoire, par condensation d'eau et de gaz carbonique.

Aussi, aux très basses températures vaut-il mieux supprimer l'emploi de liquides et utiliser des appareils où l'uniformité et la stabilité de la température sont assurées par une masse métallique importante.

Emploi de blocs métalliques. — Il semble que le seul cryostat utilisant un bloc métallique soit celui de Stock ⁽¹²⁾. Cet appareil présente de graves défauts : il n'est pas symétrique ; en outre, il est refroidi directement par l'air liquide et réglé à la main.

J'ai fait construire un appareil fondé sur le même principe, mais à réfrigération extérieure, et réglage automatique électrique dont voici les caractéristiques.

Dans une caisse en bois garnie de feutre A (fig. 5) se trouvent deux vases de Dewar concentriques en pyrex. Leurs dimensions intérieures sont : B) 30 centimètres de profondeur et 15 de diamètre ; C) 25 centimètres de profondeur et 10,5 de diamètre. Le vase intérieur repose sur le fond du premier par une cale en caoutchouc et il est guidé en haut par un collier de bois doublé de feutre. L'espace annulaire sert à la réfrigération par l'air liquide.

À l'intérieur des deux dewars, et suspendu par des fils de soie D, se trouve

le bloc cryostatique en cuivre rouge. Il est construit de la manière suivante : Sur un cylindre creux E ($d_i = 70$ mm. $d_e = 80$ mm.) on bobine en spires serrées et fortement appliquées sur la pièce E un serpentín en cuivre F ($d_i = 3$ mm

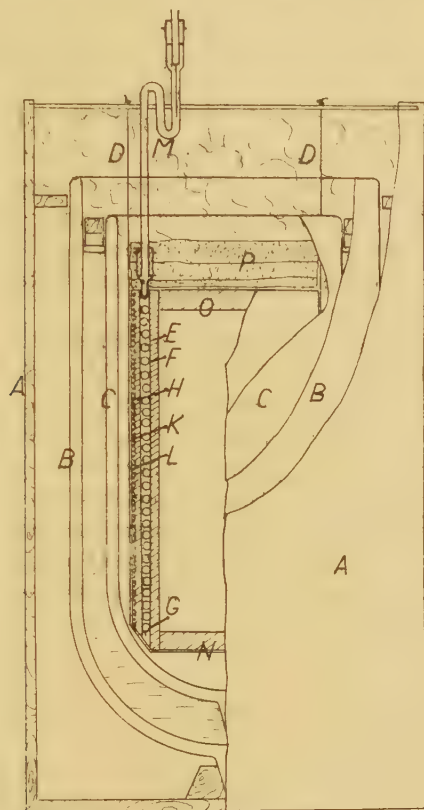


Fig. 5.

$d_e = 5$ mm.) dont l'extrémité G a été fermée par brasure et fixée à la partie inférieure de la pièce E. L'ensemble des deux pièces étant refroidi, on l'entoure d'un manchon cylindrique H, préalablement chauffé au rouge naissant et dont le diamètre intérieur est, à la température ordinaire, inférieur de $2/10$ mm. au diamètre extérieur de la pièce E, F qu'on y place. Au refroidissement, les spires du serpentín se trouvent énergiquement serrées entre les deux cylindres de cuivre et la conductibilité thermique de l'ensemble est excellente.

A la surface extérieure du manchon H, est creusée une hélice K de 2 millimètres de pas et 2 millimètres de profondeur de filet. On applique ensuite deux couches d'un vernis isolant et, au fond du filet, on enroule du fil de constantan L de $3/10$ millimètre, isolé sous deux couches de soie et qui constituera l'organe de chauffage (résistance totale 300 ohms).

Le serpentín F, prolongé par un très petit entonnoir, sert d'enveloppe au

liquide régulateur (toluène pour les plus hautes températures, pentane pour les plus basses).

L'inertie du régulateur est alors nulle ; celle du chauffage presque nulle (quelques secondes). Le seul inconvénient du montage est la nécessité de munir le régulateur d'une colonne émergente M, pour éviter la congélation du mercure du contact. Si cette colonne est un simple capillaire en verre assez long ($d_i = 0$ mm. 7 $d_e = 4$ mm.), les perturbations dues au flux de chaleur apporté par la colonne sont négligeables. Par contre, la nécessité d'employer entre le serpentín de cuivre et le capillaire de verre une liaison en liège est un inconvénient : 1° parce qu'il est difficile de rendre cette liaison parfaitement étanche, qu'on ne peut employer les mastics solubles dans les carbures et qu'il faut silicater ; 2° parce que les liaisons n'étant pas parfaitement rigides, il faut prendre soin d'éviter de déplacer en la heurtant la tige émergente du régulateur sous peine de nuire à la fidélité du réglage.

Le remplissage du régulateur se fait par aspiration. Au moyen d'un robinet à trois voies, on met successivement le serpentín en communication avec la trompe, puis avec un réservoir de toluène tiède et dégazé. Pour éviter les bulles d'air, il faut répéter l'opération plusieurs fois, en introduisant chaque fois de petites quantités de toluène avant le remplissage final.

Le fond N de l'enceinte cryostatique intérieure est en cuivre, ainsi que le couvercle O qu'on adapte en le vissant. L'isolement thermique de la partie supérieure est réalisé par cinq épaisseurs de feutre P et le haut de la caisse est entièrement bourré de coton, sauf les orifices nécessités par l'emploi de l'appareil.

RÉSULTATS

Vitesse de refroidissement. — On peut la régler arbitrairement en vidant plus ou moins le Dewar C. Nous nous sommes arrangés pour avoir vers -100° une vitesse de refroidissement horaire de $1^\circ 5$ environ quand le chauffage ne fonctionnait pas, soit $0^\circ 0004$ /sec. environ. La capacité calorifique du bloc est d'environ 800 calories par degré.

Si on n'emploie pas de chauffage d'entretien, la compensation minima doit donc être supérieure à $0,0004 \times 4,18 \times 800$ watts $\approx 1,4$ watts, c'est-à-dire qu'il faudra un courant minimum de

$$i = \sqrt{\frac{1,4}{300}} = 0,06 \text{ amp.}$$

Adoptons 0,07 amp. pour assurer la régulation. Pendant le régime limite supérieur, on aura alors un courant d'environ 0,09 amp. d'où une vitesse de chauffage à peu près égale à celle du refroidissement en régime limite inférieur.

Entre le haut et le bas de la cavité thermostatique, l'uniformité de tempéra-

ture — mesurée avec un couple — est meilleure que 0°03 ; la constance de la température en fonction du temps est assurée à 0°05 près (toujours à — 100°), les perturbations essentielles étant dues à la colonne émergente.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TIAN. — *J. Chim. Phys.*, **20** 132, 1922.
 - (2) LARSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2893, 1922.
 - (3) WING. — *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 196, 1930.
 - (4) KAMBARA et MATSUI. — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **34**, Suppl. B, 167, 1931 ; **34** Suppl. B, 273, 1931.
 - (5) GOUY. — *J. Phys.*, 497, 1897.
 - (6) SLIGH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 60, 1920.
 - (7) ROTHE. — *Z. Instrumentenkunde*, **19**, 143, 1899 ; **22**, 14, 1902.
 - (8) TAYLOR et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2450, 1922.
 - (9) SCOTT et BRICKWEDDE. — *Bur. St. J. of Research.*, **6**, 401, 1931.
 - (10) BARBAUDY et A. LALANDE. — *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **49**, 850, 1930 ; *La Technique moderne*, 169, 1931.
 - (11) KANOLT. — *Bur. St. Sci. Papers.*, n° 520, p. 619, 1926.
 - (12) STOCK. — *Ber.*, **53**, 751, 1920.
-

DEUXIÈME PARTIE

CRYOSCOPIE EN SOLUTION CONCENTRÉE ET A BASSE TEMPÉRATURE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Rappelons que le point de congélation d'une solution de composition donnée est la température à laquelle cette solution subsiste en équilibre avec une ou plusieurs des phases solides auxquelles elle peut donner naissance.

En particulier, c'est la température d'équilibre entre la solution et les premières traces de cristaux qui prennent naissance à ses dépens, quand la proportion de solide formé est assez faible pour ne pas en modifier la composition.

Autrement dit, c'est la température d'apparition, ou de disparition, par voie réversible, de la phase solide au sein de la solution.

Remarque. — Les phases solides peuvent être, soit différents états physiques des constituants purs, soit des solutions solides.

Les définitions qui précèdent conduisent à deux groupes de méthodes de détermination des points de congélation, suivant qu'on réalise un équilibre dont on analysera les conditions, ou qu'on s'adresse au cas limite d'apparition ou de disparition des cristaux.

INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES EXISTANTES

Une revue sommaire des méthodes usuelles de cryoscopie, et des difficultés auxquelles on se heurte quand on cherche à les appliquer aux solutions concentrées et aux basses températures, me permettra d'abrégier l'exposé de la méthode que j'ai mise au point, en mettant en évidence les qualités dont elle doit faire preuve.

Les mélanges auxquels elle est plus particulièrement destinée comprennent des corps à faible conductivité calorifique, à faible capacité thermique, souvent assez visqueux au voisinage de leur point de congélation. Les phénomènes thermiques et les changements d'état s'y propagent donc difficilement, et la séparation des phases en présence peut être impossible à effectuer complètement. Nombre d'entre eux sont hygroscopiques et fortement volatils ; leur manipulation est donc délicate.

Leur propriétés, souvent voisines, ne permettent que rarement des analyses chimiques précises ; et les procédés d'analyse physique sont difficiles à appliquer avec précision surtout quand on a affaire à des mélanges ternaires. Il est indis-

pensable d'avoir tracé à l'avance les diagrammes représentatifs complets de deux propriétés physiques des mélanges, toutes deux susceptibles de détermination expérimentale précise et dont les courbes d'égale propriété se coupent, de plus, sous des angles voisins de 90° dans le diagramme triangulaire.

I. Méthodes d'équilibre. — *a)* La détermination dite *de la solubilité*, consiste à placer dans un thermostat un mélange hétérogène de solide et de liquide et à analyser la phase liquide quand l'équilibre est établi. Il faut un thermostat réglable avec une précision au moins égale à celle que l'on désire pour la détermination du point de congélation, et surtout un très bon dosage. Aussi le procédé est-il dépourvu de généralité.

b) La *méthode de Richards*, perfectionnée et examinée en détail par CAMPBELL ROBERTSON et LA MER ⁽¹⁾ est susceptible d'une précision remarquable, mais ne s'applique qu'aux solutions extrêmement diluées (0.001 mol. litre environ) et sa généralisation aux solutions concentrées ne m'a pas paru d'une réalisation facile.

II. Détermination de la température de disparition de la phase solide dans un mélange de composition déterminée. — *a)* Dans la méthode dite *du thermostat* ⁽²⁾, on place le mélange à étudier, partiellement cristallisé, dans un thermostat, en s'arrangeant pour qu'il soit possible de voir l'intérieur de l'éprouvette. On élève la température très lentement et on regarde le moment où disparaissent les cristaux.

Les propriétés optiques de la solution et des cristaux doivent être favorables, et le thermostat doit faire preuve des mêmes qualités que dans la méthode d'équilibre § 1*a*). En outre, à basse température le givrage des surfaces de verre et l'opacité résultant de l'hydratation du bain cryostatique rendent la manipulation très malaisée.

J'ai néanmoins employé une éprouvette à parois métalliques dont le fond, en mica, était illuminé par une petite ampoule électrique. Le bouchon traversé par l'agitateur est muni d'un regard en verre.

Le givrage de ce regard reste une gêne. D'autre part, sans être très toxiques, les liquides thermostatiques utilisables aux très basses températures sont susceptibles de provoquer des maux de tête ou d'irriter les muqueuses quand on est ainsi obligé de les respirer de très près.

b) La fusion, ou plutôt la dissolution de 1 *gramme de solide absorbe une certaine quantité de chaleur*, qui peut être très variable selon la chaleur de fusion du solvant pur, la température, la chaleur de mélange des constituants à l'état liquide, et la nature de la phase solide, mais qui est généralement appréciable ; et il est possible de faire appel à ce phénomène thermique pour déceler l'apparition ou la disparition de la phase solide. Les procédés de Raoult emploient le refroidissement et l'analyse thermique emploie le refroidissement ou le réchauffement.

Méthodes de Raoult. — La technique employée pour la « détermination des masses moléculaires par cryoscopie » est applicable à condition : 1° d'employer un refroidissement très lent ; 2° d'agiter énergiquement le liquide par rota-

tion du thermomètre muni d'une hélice en toile de platine ; 3° de ne pas dépasser des « abaissements » du point de congélation du « solvant » supérieurs à quelques dixièmes de degré. Pour des abaissements plus forts, c'est-à-dire dès qu'on opère en solution concentrée, la critique de la méthode, effectuée par Raoult lui-même (3) fait apparaître des erreurs croissantes et rapidement considérables.

Ces erreurs proviennent du fait que le mélange s'écarte de la courbe d'équilibre, d'une quantité qu'il est impossible d'évaluer.

Soient en effet (fig. 1 *a* et *b*) la courbe d'équilibre (trait plein) et C la concentration du liquide employé. On refroidit le mélange liquide jusqu'à une température Θ correspondant à une surfusion S et on amorce la cristallisation.

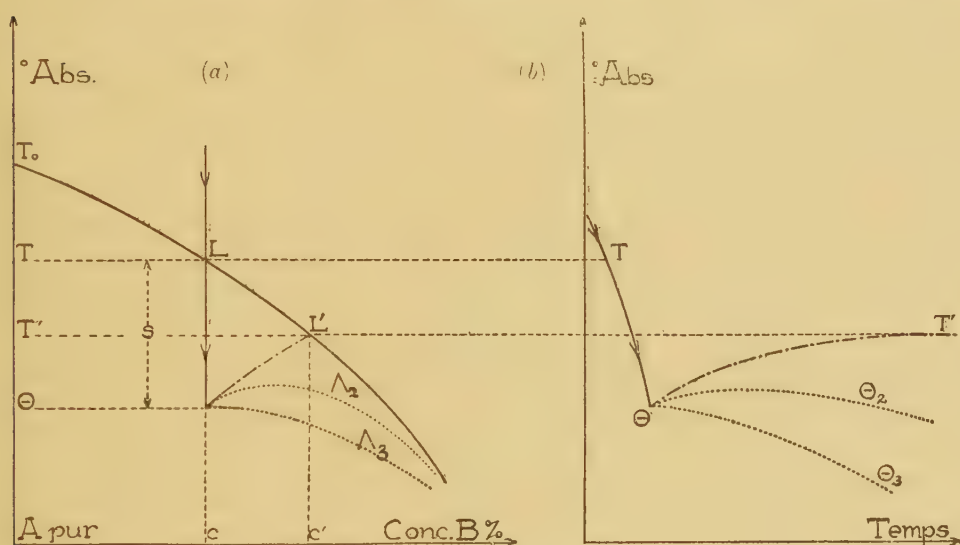


Fig. 1 *a* et *b*.

L'éprouvette est soumise, à partir de ce moment au réchauffement provoqué par la formation de cristaux, et au refroidissement qui continue d'agir. Si Q est la chaleur de dissolution de 1 gramme de cristaux, dM la masse de cristaux formée pendant le temps dt , e le coefficient d'échange thermique entre l'éprouvette et l'enceinte, dont la température est τ l'éprouvette gagne au total pendant le temps dt une quantité de chaleur :

$$QdM - e(\tau - \Theta)dt.$$

Suivant les valeurs des paramètres $Q, e, \tau, \Theta \frac{dM}{dt}$, la courbe des températures est analogue aux tracés pointillés $\Lambda_2 \Lambda_3$, etc. et le maximum des températures (en fonction du temps) ou température de congélation « apparente » peut même ne pas se produire (fig. 1 *a* Λ_3 et 1 *b* $\Theta\Theta_3$).

RAOULT a préconisé, il est vrai, la méthode dite des *températures convergentes* où l'on fait cesser le refroidissement de l'éprouvette en même temps que la surfusion. Le liquide n'est plus alors soumis qu'à l'influence de la formation des cristaux et sa température s'élève jusqu'à une valeur T' qu'elle conserve ensuite indéfiniment. Cette valeur est atteinte quand l'équilibre est réalisé entre le liquide et les cristaux formés. Le point représentatif correspondant est L' et le chemin parcouru dans les deux diagrammes est représenté en trait mixte.

La quantité de cristaux formés ne dépend, pour un mélange initial donné, que de la surfusion et l'on a (RAOULT, *loc. cit.*)

$$T - T' \approx \frac{T_0 - T}{Q} \times S \times \frac{mk + \mu}{\mu} \times (1 + \varepsilon),$$

où m est la masse du mélange liquide, k sa chaleur spécifique, μ la valeur en eau des accessoires (éprouvette, thermomètre, etc.) et ε un terme correctif que dépend du temps mis par le système pour prendre son équilibre.

Il est facile de voir qu'en solution concentrée et avec les mélanges que nous employons, la valeur de *cette correction atteint l'ordre de grandeur du degré et plus*, ce qui est trop considérable pour un terme correctif. En outre, pour pouvoir calculer, ou déterminer expérimentalement ce terme correctif, il faut connaître s avec précision, c'est-à-dire savoir exactement la température au moment de l'amorçage, qui doit s'effectuer sans *aucune perturbation des régimes thermiques*. Je n'ai pu, à basse température, y parvenir, et la nécessité d'amorcer en cours de mesure semble alors prohibitive.

Analyse thermique. — Au cours d'un réchauffement ou d'un refroidissement réguliers du mélange on cherche la cassure de la courbe des températures.

Mais, ici encore, les difficultés expérimentales sont considérables. Si les régimes sont rapides les cassures par réchauffement et refroidissement différent beaucoup (jusqu'à plusieurs degrés). Si les régimes sont lents, même avec des précautions la cassure n'est pas nette. « les courbes sont formées d'une interminable série de paliers parmi lesquels il est impossible de déceler les points intéressants » (LIXARD) ⁽⁴⁾. La région où la courbe est mal définie est assez étendue pour que l'extrapolation des branches de courbe qui la précède et la suit ne m'ait pas donné de résultats reproductibles.

CHAPITRE II

MÉTHODE DES ÉQUILIBRES SUCCESSIFS

Les inconvénients des méthodes usuelles proviennent, en résumé, du fait que l'on ne reste pas assez près de la transformation réversible. A défaut de pouvoir maintenir le système assez près de l'équilibre, la méthode suivante permet de l'y ramener aussi souvent qu'on le désire.

I. **Principe.** — Comme pour faire une analyse thermique, on part d'une solution de concentration connue et on la congèle partiellement. Mais l'enceinte

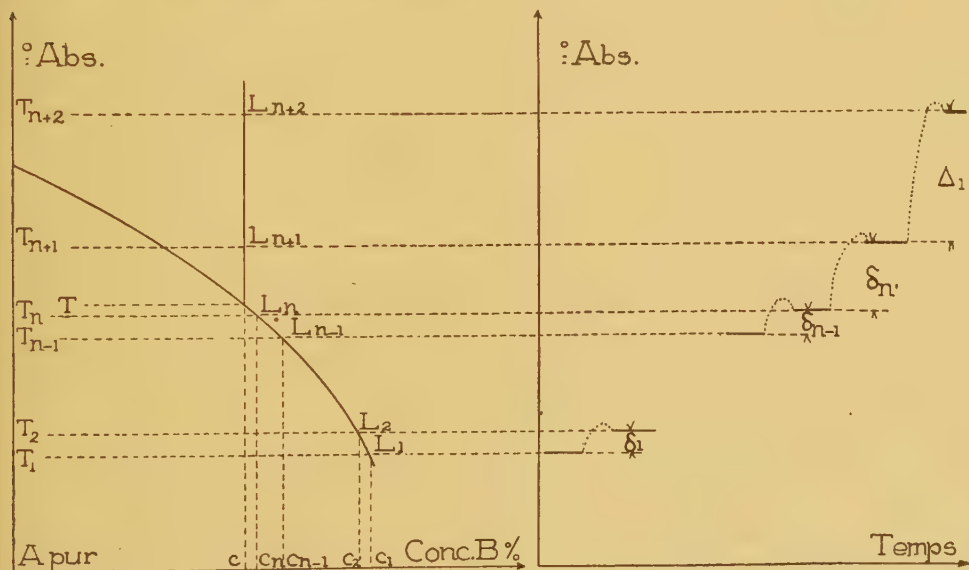


Fig. 2.

à température réglable dans laquelle on place l'éprouvette contenant le mélange hétérogène n'est pas destinée à lui fournir des quantités de chaleur aussi régulières que possible et venant de l'extérieur. Au contraire, comme dans la méthode des températures convergentes, on règle la température de l'enceinte de manière que l'éprouvette n'en reçoive pas de chaleur. On maintiendra cette condition, par une modification convenable du réglage, pendant toute la durée de la mesure.

Quand l'équilibre s'établit, le point représentatif de la phase liquide est le point $L_1 (C_1, T_1)$ par exemple, situé plus bas sur la courbe que le point (C, T) dont on cherche l'ordonnée (fig. 2).

En fonction du temps on obtient un palier de la courbe des températures. À l'aide d'une résistance électrique, dont l'alimentation est commandée par un manipulateur, on développe, au sein même du mélange hétérogène une quantité donnée de chaleur q . On ferme par exemple le circuit d'alimentation pendant 30 secondes puis on laisse de nouveau l'équilibre s'établir. Ceci est réalisé quand la température de l'éprouvette a atteint un nouveau palier T_2 . Une partie de la chaleur fournie a servi à faire fondre des cristaux, ce qui a fait passer de C_1 à C_2 la concentration du liquide. Le reste est employé à élever de $T_2 - T_1 = \delta_1$ la température de l'ensemble. On recommence alors la même opération : la température s'élève de δ_2 et atteint la valeur T_3 et ainsi de suite. On obtient, entre les paliers, des différences de température qui peuvent varier légèrement et de façon continue, mais restent du même ordre.

On arrive ainsi à une température T_n telle que la chauffe q suivante soit plus que suffisante pour provoquer la disparition des dernières traces de solide.

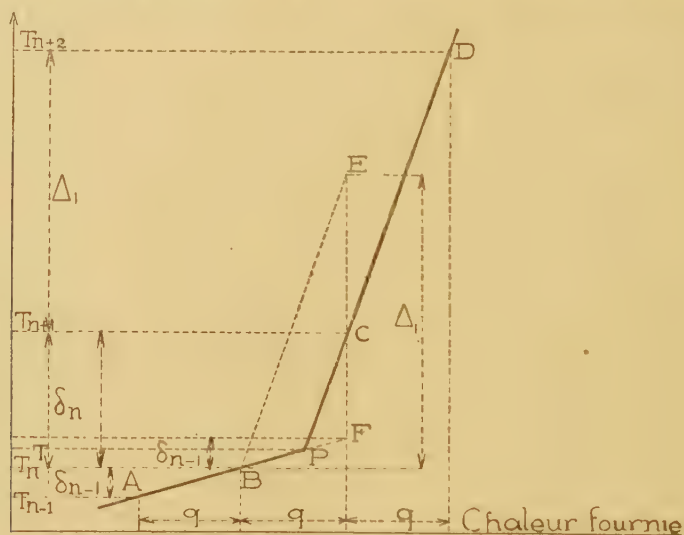


FIG. 3.

L'élévation de température δ_n correspondant à cette chauffe sera nettement supérieure aux précédentes. La chauffe d'après, qui ne sera plus du tout absorbée pour faire fondre du solide, provoquera une élévation de température Δ_1 , plus grande encore.

On est donc averti de la disparition des derniers cristaux, et certain que le point de congélation cherché est compris entre T_n et T_{n+1} .

Comme il est possible de réduire autant qu'on le veut les quantités de chaleur élémentaires fournies, on peut encadrer d'aussi près qu'on le désire la

température cherchée. Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, de pousser cet « enca-drement » jusqu'à la sensibilité désirée : il est possible de déduire des valeurs de T_n , δ_{n-1} , δ_n et Δ_1 la température cherchée avec beaucoup de précision.

Considérons en effet la figure 3 qui représente les variations de la tempéra-ture du mélange en fonction de la chaleur qui lui est fournie au cours d'une analyse thermique effectuée par réchauffement de façon réversible, c'est-à-dire d'une analyse thermique parfaite.

Pour déterminer la température T cherchée, il suffit de connaître avec précision deux points de chacune des branches, suffisamment voisins du point P pour qu'il soit possible d'assimiler les portions de courbe à des éléments de droite.

On peut remplacer en abscisses la quantité de chaleur fournie par une quan-tité proportionnelle : le temps pendant lequel a été alimentée la résistance de chauffage, par exemple. On obtient ainsi une construction graphique de la valeur cherchée (fig. 3), qui se traduit, d'après les proportions :

$$\frac{T - T_n}{\delta_{n-1}} = \frac{BP}{BF} = \frac{EC}{EF} = \frac{\Delta_1 - \delta_n}{\Delta_1 - \delta_{n-1}}$$

par

$$T = T_n + \delta_{n-1} \frac{\Delta_1 - \delta_n}{\Delta_1 - \delta_{n-1}}. \quad (1)$$

II. Sensibilité. — La sensibilité de la méthode dépend :

1° de la rigueur avec laquelle les équilibres sont réalisés, c'est-à-dire des qualités de l'enceinte thermostatique où l'on place l'éprouvette (sensibilité, rapidité de réglage, isolement).

2° des données calorifiques du système ; en effet, la disparition des cristaux est d'autant mieux signalée, et la formule (1) ci-dessus d'autant plus précise que le rapport $\frac{\Delta_1}{\delta_{n-1}}$ est plus grand.

Entre les températures T_{n-1} et T_n (fig. 2), la variation de concentration du liquide est $C_{n-1} - C_n$, et, si la phase solide qui se dépose est un constituant pur, la quantité fondue sera sensiblement égale à :

$$m \left[1 - \frac{C}{C_n} - \left(1 - \frac{C}{C_{n-1}} \right) \right] \approx mC \frac{C_{n-1} - C_n}{C^2_{n-1}} \approx m \frac{C_{n-1} - C_n}{C}.$$

car L_{n-1} et L_n sont voisins. La chaleur absorbée est donc :

$$q_1 = \frac{m(C_{n-1} - C_n)}{C} \cdot Q.$$

On peut assimiler la portion $L_{n-1} L_n$ de la courbe d'équilibre à un élément de droite de coefficient angulaire α . La variation de la température est donc :

$$\delta_{n-1} = |\alpha| (C_n - C_{n-1})$$

d'où :

$$q_1 = m \frac{Q}{|\alpha| C} \delta_{n-1}.$$

Le complément, $q - q_1 - q_2$ de la chaleur fournie est employé à élever de δ_{n-1} la température de l'éprouvette, et en définitive :

$$q = q_1 + q_2 = \delta_{n-1} \left[\frac{mQ}{|x|C} + mk + \mu \right].$$

Entre les températures T_{n-1} et T_{n+2} la modification se fait à concentration constante et

$$q = \Delta_1 [mk + \mu].$$

Il en résulte que

$$\Delta_1 = 1 + \frac{Q}{|x|C(k_1 + \frac{\mu}{m})}$$

Nous trouverons dans la troisième partie des ordres de grandeur de cette sensibilité.

III. Appareillage. — L'appareillage doit, naturellement être modifié selon

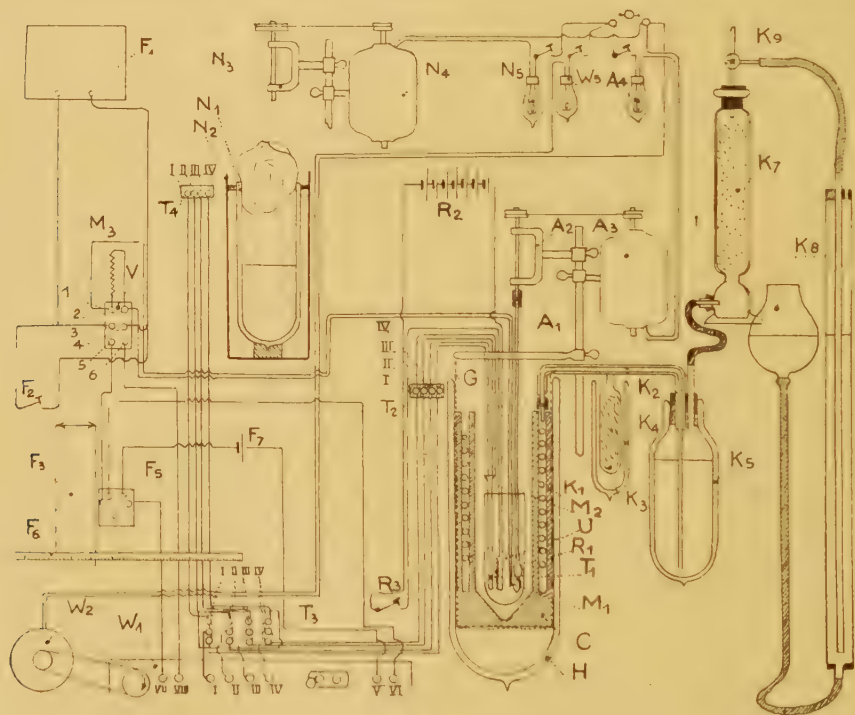


Fig. 4.

la zone des températures mises en jeu. Voici quelques détails sur l'appareillage représenté (fig. 4 et 5) ci-dessus, qui convient jusqu'à -150° à -160° .

Sur les figures, à une même lettre, affectée de divers indices, correspondent

les différentes parties d'une même ensemble (ainsi la lettre T est propre au thermomètre, etc.)

1° L'éprouvette cryoscopique U, en pyrex, a une capacité de 200 centimètres cubes environ, elle est fermée par un bouchon de liège B.

2° Le thermomètre T_1 , fourni par la C. I. C' est une résistance de platine scellée en enveloppe de pyrex (par l'intermédiaire d'un joint pyrex-cristal); sa résistance à 0° est de 52,592 ohms. Il a été étalonné au laboratoire cryogénique de Leyden, et la valeur absolue de ses indications garantissant à 0,025° près.

Sa résistance, c'est-à-dire sa température, est mesurée à l'aide d'un pont de Smith.

Grâce aux doubles bornes portées par les extrémités du fil de platine et à la disposition du pont, les résistances des connexions sont éliminées par deux lectures successives des bras du pont, dont on prend la moyenne.

T_1 est la résistance de platine, T_2 (I, II, III, IV), sont des godets de mercure permettant de connecter les quatre bornes du thermomètre au pont lorsque l'éprouvette est en place dans le cryostat C. T_3 (I, II, III, IV) est un inverseur à godets de mercure permettant de relier le pont soit au godets T_2 soit aux godets T_4 (dont l'utilité sera indiquée plus loin).

3° Du pont de Smith W_1 , seules les bornes sont représentées (I, II, III, IV correspondent au thermomètre, V et VI à la pile, VII et VIII au galvanomètre) W_2 est le moteur d'agitation du bain d'huile dans lequel plongent les résistances du pont, W_3 est la résistance en série avec ce moteur.

4° La résistance de chauffage R, qui sert à fournir au mélange les quantités de chaleur voulues, vaut environ 40 ohms; c'est un fil nu de métal « advance » réparti sur un support en pyrex S. Elle est alimentée, par l'intermédiaire de la clé R_3 , par une batterie de 14 volts R_2 .

5° Le mélange hétérogène solide-liquide est brassé par un agitateur rotatif dont la palette P est en cuivre, et la tige A_1 en buis. Celle-ci est tenue, quand l'éprouvette est en place dans le cryostat, par le mandrin A_2 commandé par le moteur A_3 en série avec la résistance A_4 .

L'étanchéité est assurée par un joint de mercure dont la partie J contenant le mercure est en réalité, grâce à une tige plus longue, plus éloignée de la partie froide que ne l'indique la figure.

6° La différence entre la température du mélange et celle de l'enceinte est mesurée par un couple cuivre-constantan, dont la soudure M_1 est placée dans

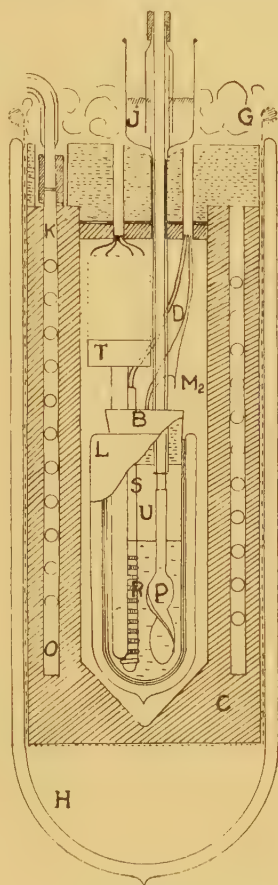


Fig. 5.

l'éprouvette et la soudure M_2 se trouve au voisinage de la paroi de l'enceinte cryostatique réglable.

Ce couple est relié, soit directement, soit avec un shunt M_3 , à un galvanomètre sensible (voir ci-dessous) qui, par le jeu de la clé à mercure V , peut alternativement traduire les indications du couple, ou permettre d'équilibrer le pont selon que les godets 3-5 et 4-6, ou 3-1 et 4-2 sont réunis.

7° F_1 est le *galvanomètre* (C. I. C.) qu'on peut court-circuiter par la clé F_2 . — F_3 et F_6 sont respectivement le système lumineux et la règle transparente du galvanomètre. F_5 est la clé de contact du galvanomètre qui ferme les circuits du pont dans l'ordre voulu. F_7 est la pile alimentant le pont.

8° *L'enceinte à température réglable* qui reçoit l'éprouvette est une cavité creusée dans un bloc d'aluminium cylindrique C , constituant un cryostat dérivant de celui de Srock (5). Ce bloc est suspendu par le sac G accroché à un support, dans un dewar H . Il est refroidi par un serpentín en cuivre K_1 alimenté en air liquide par l'intermédiaire de la tubulure à double paroi K_2 (en pyrex). Le vide est assuré dans la double paroi K_2 par le charbon actif de l'ampoule K_3 plongeant dans un petit dewar K_4 plein d'air liquide. Pour simplifier l'appareillage d'essai, la commande de l'air liquide était faite à la main par le robinet à trois voies K_9 . Suivant la position de ce dernier, l'air liquide contenu en réserve dans l'ampoule isolante K_5 se vaporise librement dans l'atmosphère, ou se trouve soumis à la surpression d'eau K_6 , ce qui provoque l'alimentation du tube K_2 . K_7 est une colonne de chlorure de calcium desséchant l'atmosphère qui surmonte l'air liquide.

9° T_4 , N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 est l'*appareillage auxiliaire* destiné à la mesure préliminaire décrite ci-dessous.

IV. Détails opératoires. — Le mélange à examiner, préparé par pesées des constituants purs, est introduit dans l'éprouvette.

a) *Détermination préliminaire.* — On détermine d'abord approximativement la température de congélation par une analyse thermique grossière. Pour cela, l'éprouvette contenant le mélange dûment agité est suspendue dans un vase de Dewar profond et non argenté, N_1 à demi plein d'air liquide, placé dans une caisse N_2 munie de glaces. On soulève par instants le vase de Dewar de façon à faire plonger l'éprouvette dans l'air liquide, jusqu'à provoquer la cristallisation. On maintient ensuite le fond de l'éprouvette à quelque distance au-dessus de la surface de l'air liquide, et on trace la courbe de réchauffement. On note aussi la température à laquelle disparaissent les derniers cristaux. On obtient ainsi un ordre de grandeur de la température cherchée.

b) *Préparation de la mesure.* — De nouveau, on congèle partiellement la solution et on transporte très rapidement l'éprouvette munie de ses accessoires dans le cryostat à bain d'air (C , H , K) préalablement amené à une température certainement inférieure à la température à mesurer. L'enceinte cryostatique doit être assez profonde pour contenir, avec l'éprouvette elle-même, la totalité du thermomètre (à résistance) et une portion notable de la tige de l'agitateur. On opère ensuite conformément aux indications données plus haut (p. 37).

c) *Réglage de la température de l'enceinte.* — Dans la première réalisation, inspirée surtout par un désir de simplicité, l'éprouvette venait reposer au fond du cryostat dans un dewar L. Ceci permet, sur la température de l'enceinte, une marge de plusieurs dixièmes de degré, mais la chaleur dégagée par les frottements de l'agitateur ne se dissipe pas facilement, et au lieu de paliers de température on a des droites très lentement ascendantes (de quelques dix millièmes à un millième de degré par minute).

Mieux vaut disposer d'un cryostat plus aisément réglable (modèle p. 26), par exemple, et soutenir simplement l'éprouvette un peu au-dessus du fond, en la rendant solidaire du couvercle métallique du cryostat. Il ne faut pas manquer, dans ce cas, d'assujettir par un système quelconque à ressort, l'éprouvette à son propre bouchon : sinon les contractions différentes du liège et du verre provoquent la séparation et la chute de l'éprouvette.

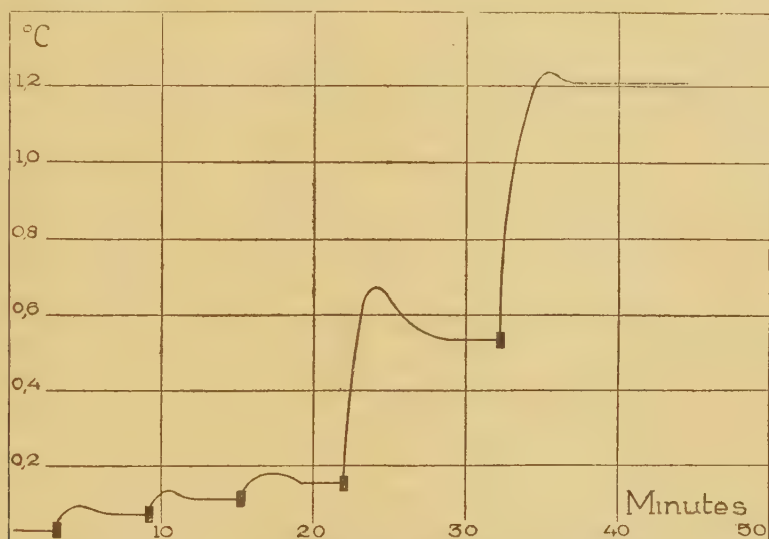


Fig. 6. — ■ Chauffes intercalaires durant 30 secondes.

Comme dans la méthode des températures convergentes, on détermine à l'avance, une fois pour toutes avec un volume de liquide et une agitation donnés, la différence de température (mesurée directement d'après les indications du couple) qui doit exister entre l'enceinte et l'éprouvette pour que la chaleur reçue au total par l'éprouvette (enceinte et agitateur) soit nulle. Pour cela, on maintient constante la température de l'enceinte et on détermine l'excès de la température de l'éprouvette sur la température du bloc d'aluminium quand l'état de régime est établi.

Voici, par exemple, les résultats d'une mesure (fig. 6). Les chauffes intercalaires, égales entre elles duraient trente secondes.

V. Remarque sur la nature des phases cristallines qui prennent naissance.

— La mesure est analogue à une calorimétrie adiabatique. Aussi permet-elle, lorsqu'on connaît la chaleur de fusion des cristaux et les chaleurs spécifiques du liquide, de vérifier si le corps solide qui se dépose est, ou non, un des constituants purs.

Reprenons, en effet, le calcul de la sensibilité (p. 39) en admettant cette fois, que le corps qui se dépose contient les deux constituants du mélange. La courbe représentative de la phase solide en fonction de la température n'est plus confondue avec l'axe des températures (fig. 7), mais se trouve en $s_1, s_2, \dots$

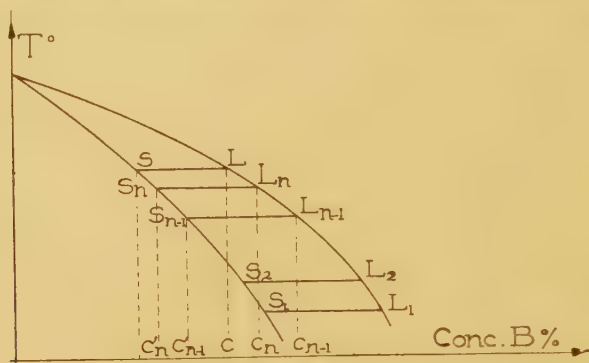


Fig. 7.

Entre les températures T_{n-1} et T_n , la variation de concentration du liquide reste $C_{n-1} - C_n$ mais la phase qui se dépose ayant pour concentrations C'_{n-1} et C'_n , la quantité fondue sera sensiblement égale à :

$$m \left[\frac{C_n - C}{C_n - C'_n} - \frac{C_{n-1} - C}{C_{n-1} - C'_{n-1}} \right] \approx m \frac{C_n - C_{n-1}}{C - C'}$$

La chaleur absorbée est donc :

$$\frac{m(C_n - C_{n-1})}{C - C'} Q.$$

si Q est l'absorption de chaleur correspondant à un gramme de solide.

Le calcul se poursuit comme précédemment, et la sensibilité s'exprime en définitive par :

$$\frac{\Delta_1}{\delta_{n-1}} = 1 + \frac{Q}{|\alpha|(C - C') \left(k + \frac{1}{m} \right)}.$$

Elle est donc plus petite que pour le dépôt de constituant pur, et d'autant plus diminuée que C' est plus voisin de C .

Il faut remarquer toutefois que les valeurs observées pour les variations de température ne correspondent pas rigoureusement aux valeurs calculées : en

effet, la lenteur des modifications des compositions des phases solides ne leur permet pas de s'ajuster à la composition du liquide, au cours de la cristallisation ou de la fusion.

Il n'en reste pas moins vrai que, dans le cas de solutions solides, les valeurs observées du rapport $\Delta_1 / \hat{\sigma}_{n-1}$ seront plus petites que ne l'indique la formule page 40. Si, par conséquent on connaît la chaleur de fusion de ces cristaux, la composition approximative de la phase solide s'en déduit.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROBERTSON et LA MER. — *J. Phys. Chem.*, **35**, 1953, 1931.
 - (2) SAPIR. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **38**, 392, 1929.
 - (3) RAOULT. — *Am. Chim. Phys.* (7), **16**, 162, 1899.
 - (4) LINARD. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **34**, 363, 1925.
 - (5) STOCK. — *Ber.*, **53**, 751, 1920.
-



TROISIÈME PARTIE

LE SYSTÈME EAU-ALCOOL-ETHER



GÉNÉRALITÉS

On ne trouve dans la littérature aucune référence relative au mélange ternaire eau, alcool, éther aux températures inférieures à 0° .

Au-dessus de cette température, au contraire, de nombreuses recherches ont montré qu'il existait un domaine de démixtion en deux phases liquides. Les isothermes représentatives s'appuient à leurs extrémités sur les courbes de démixtion du système binaire éther-eau, et leur ensemble constitue « la surface de trouble » qui se prolonge au-dessous de 0° . A 0° la surface représentative des équilibres solide-liquide (que nous appellerons simplement surface de cristallisation) prend naissance ; elle se réduit à un point, le sommet Aq du triangle (fig 13 et 14). A mesure que la température baisse, cette surface se développe. Elle se rencontre avec la surface de trouble selon une ligne, dite des points quadruples, qui représente la coexistence d'une phase solide avec deux phases liquides et une phase vapeur. Cette courbe s'appuie à ses extrémités aux deux bouts de la droite de conjugaison des solutions « de transition » du mélange binaire éther-eau.

ROOSEBOOM et ses collaborateurs ont étudié les divers types de diagrammes qui peuvent résulter de l'apparition de nouveaux domaines de démixtion, de la formation de complexes, etc.

L'objet de cette partie de notre travail est la détermination de la nature des équilibres relatifs au système ternaire eau-alcool-éther et leur mesure quantitative.

Nous étudierons d'abord la surface de trouble à 0° et au-dessous, puis la surface de cristallisation et enfin la ligne des points quadruples, intersection de ces deux surfaces.

A. — ÉTUDE DES CONSTITUANTS ET DES MÉLANGES BINAIRES

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE INDIVIDUELLE DES CONSTITUANTS

EAU

L'eau employée était simplement distillée, sauf pour les déterminations cryoscopiques relatives au mélange éther-eau où elle était distillée deux fois (sur la baryte et sur le permanganate de potassium acidulé).

ALCOOL

La distillerie des Deux-Sèvres nous a fourni gracieusement cent litres d'alcool déshydraté au cyclohexane et d'un très haut degré de pureté.

J'ai publié — en collaboration avec M. BARBAUDY ⁽¹⁾ — une étude des propriétés de cet alcool à laquelle je renvoie pour plus de détails.

Analyse qualitative. — Cet alcool ne renfermait pas d'aldéhydes (réactif de SCHIFF) ni de carbures (recherchés par entraînement de vapeur) ⁽⁴²⁾. Il était parfaitement transparent dans l'ultraviolet.

Densité. — A $25^{\circ} \pm 0^{\circ}02$, celle-ci est égale à 0,78523. Si une trace d'humidité est l'unique impureté présente, et si l'alcool employé par OSBORNE, Mc. KELVY et BEARCE ⁽³⁹⁾ était parfaitement pur, ceci correspond à une teneur de 99,96 % en poids.

Point d'ébullition. — Il a été déterminé à l'aide d'un ébullioscope de SWIETOSLAWSKI. Nous avons trouvé :

$$P_{E_{780}} = 78^{\circ}38 \pm 0^{\circ}01 \quad \text{et} \quad \frac{d(P \cdot E)}{dP} = 0,034^{\circ}/\text{mm.}$$

La mesure a été reprise depuis par le Professeur SWIETOSLAWSKI avec le

même alcool, et un ébullioscope du même genre que le nôtre, muni de ses derniers perfectionnements. Elle a donné ⁽²⁾.

$$P \cdot E_{760} = 78,320.$$

Indices de réfraction. — Dispersion. Nous avons employé un disperso-réfractomètre de Féry donnant, par lecture directe, l'indice à 0,00005 près. L'appareil a été vérifié à l'aide d'eau distillée.

Les tableaux I et II donnent respectivement les indices et les réfractions et dispersions spécifiques de l'alcool.

• TABLEAU I

	Indices de l'alcool					Indices de l'eau	
						Théoriques (*)	Trouvés
	Longueurs d'onde :					Longueurs d'onde :	
	0,671	0,589	0,578	0,546	0,436	0,589	0,589
n_{20}°	1,3591 ₀	1,3612 ₀	1,3616 ₅	1,3627 ₀	1,3690 ₀	1,33300	1,3330 ₀
n_{25}°	1,3570 ₀	1,3591 ₀	1,3594 ₅	1,3606 ₀	1,3669 ₀	1,33251	1,3324 ₅
n_{30}°	1,3549 ₀	1,3570 ₀	1,3574 ₀	1,3586 ₀	1,3648 ₀	1,33190	1,3319 ₀

(*) Landolt Börnstein Tabellen, Ergänzungs b., 1927, p. 524.

TABLEAU II

	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}$					$D = \frac{n_{436} - n_{671}}{d}$	$D' = R_{436} - R_{671}$
	Longueurs d'onde :						
	0,671	0,589	0,578	0,546	0,436		
R ₂₀	0,27897	0,28043	0,28075	0,28148	0,28566	0,01261	0,00669
R ₂₅	0,27897	0,28049	0,28078	0,28155	0,28595	±	0,00698
R ₃₀	0,27908	0,28055	0,28084	0,28159	0,28606	0,00005	0,00698

$$\frac{dn}{dt} = 0,00042 \pm 0,00001$$

Cette valeur est constante pour toutes les longueurs d'onde employées, dans les limites de température étudiées.

Tension superficielle. — Nous avons employé le tensiomètre de LECOMTE du Nouÿ et la formule de HARKINS et JORDAN ⁽³⁾

$$\gamma = \frac{P}{2\pi R} \times f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$$

où R est le rayon de l'anneau,

P est la traction (en dynes) sur l'anneau à la rupture,

r est le rayon du fil de l'anneau,

V est le volume de liquide soulevé au moment de la rupture,

$f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$ est un coefficient donné (sous forme de tableaux) par HARKINS (*loc. cit.*),

γ = tension superficielle en dynes/cm.

A 22°, la tension superficielle de l'eau bidistillée et abritée avec soin de toute contamination se mesure alors par : $\gamma_{22^\circ} = 71.70$.

Admettant comme exacte la valeur 72,44 moyenne des mesures les plus soigneuses (4), nous avons supposé que la différence entre la valeur trouvée et la valeur exacte provenait du défaut d'horizontalité du plan de l'anneau et que cette correction, d'ailleurs faible, se retrouvait, en valeur relative, dans les autres mesures.

Le coefficient de correction correspondant est :

$$\lambda = \frac{72,44}{71,70} = 1,01.$$

La formule (1) modifiée s'écrit alors :

$$(2) \quad \gamma = \lambda \frac{P}{2\pi R} f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right).$$

TABLEAU III

Tension superficielle de l'alcool

t°C	P dynes	D — d	$f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$	dynes/cm.
0°	25,75 ± 0,05	0,80470	0,913	23,65 ± 0,05
1°5	25,60 ± 0,05	0,80364	0,912	23,60 ± 0,05
3°	25,50 ± 0,05	0,80225	0,911	23,50 ± 0,05
7°	25,15 ± 0,05	0,79890	0,911	23,15 ± 0,05
9°	25,00 ± 0,05	0,79725	0,910	23,00 ± 0,05
12°	24,75 ± 0,05	0,79478	0,909	22,75 ± 0,05
14°8	24,50 ± 0,05	0,79244	0,909	22,50 ± 0,05
17°	24,35 ± 0,05	0,79063	0,908	22,35 ± 0,05
21°	24,15 ± 0,05	0,78723	0,906	22,10 ± 0,05

$$\frac{d\gamma}{dt} = - 0,074 \text{ dynes/cm. /degré.}$$

ETHER

L'ether commercial « pur anhydre » servant de matière première a été purifié par les traitements suivants.

Purification. — 2.500 centimètres cubes d'éther étaient deux fois lavés et agités dans une ampoule à décantation avec 100 centimètres cubes d'eau, puis agités après décantation avec 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (froid) étendu de son volume d'eau. Après une nuit de repos l'acide est soutiré et un lavage nouveau effectué avec 200 centimètres cubes d'acide frais. Le traitement comportait ensuite cinq lavages avec de l'eau (100 centimètres cubes par lavage). Pour éliminer les aldéhydes, le procédé le plus efficace consiste à agiter pendant plusieurs jours l'éther en présence de permanganate de potassium et de potasse solides ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾.

Après deux nouveaux lavages à l'eau, il ne reste plus qu'à dessécher et à rectifier.

La dessiccation a été d'abord faite sur le sodium, mais celui-ci est généralement conservé dans l'huile de naphte dont les dernières traces contaminent l'éther rectifié ; en outre, il est indispensable de mettre en œuvre une première dessiccation sur le chlorure de calcium. L'anhydride phosphorique est préférable au sodium, mais à condition d'éviter l'emploi préalable de chlorure de calcium.

Pour éviter l'échauffement et la décomposition de l'éther humide, on fait agir successivement pendant très peu de temps l'éther sur des quantités très réduites d'anhydride, en agitant (25 grammes, pour deux litres d'éther). Au cinquième ou sixième traitement, l'anhydride ne gonfle pas et aucun échauffement ne se produit. On emploie alors une centaine de grammes d'anhydride que l'on renouvelle trois fois de 24 en 24 heures. Après le troisième traitement on rectifie sur de l'anhydride phosphorique frais.

La rectification était faite avec une colonne de ROBERT en pyrex. La fraction centrale du distillat passait à température constante à moins de 1/100 de degré près. Ramenée à 760 millimètres cette température avait pour valeur 34°,59₅ à 34°,60₅.

Analyse, densité et point d'ébullition. — La densité des produits obtenus est restée comprise entre

$$d_{4^{25}} = 0,7078_8 \quad \text{et} \quad d_{4^{25}} = 0,7080_5.$$

Une nouvelle rectification sur l'anhydride phosphorique donnait la valeur constante $d_{4^{25}} = 0,7077_8$ qui concorde parfaitement avec la valeur 0,70780 du Bureau des Etalons physico-chimiques ⁽⁷⁾.

L'éther rectifié ne contenait ni aldéhydes (réactif de NESSLER) ⁽⁸⁾ ni peroxydes (réactif titanique) ⁽⁹⁾. Transparent dans l'ultra-violet, un échantillon a encore été examiné à l'ébullioscope différentiel à dephlegmateur de Swietoslawski. La différence entre la température d'ébullition du liquide et la température de condensation du phlegme n'a pas excédé 0,005° (après une seule rectification) alors que pour le produit commercial « pur » dont on était parti, la différence était de 0,035° ± 0,005°.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS DE DOSAGE

Dosage de l'éther. — Il n'est pas commode de doser un mélange ternaire d'eau, d'alcool et d'éther en mesurant deux de ses propriétés physiques et cherchant le point commun des courbes de niveau correspondantes sur les diagrammes représentatifs de ces propriétés. En effet, les courbes d'égale propriété correspondant à des mesures simples (densités, indices, etc.) se coupent sous des angles trop aigus pour que leur intersection soit définie avec précision.

J'ai passé en revue les procédés de dosage chimiques de l'éther et proposé une méthode que j'ai décrite en détail ⁽¹⁰⁾, et dont je rappelle simplement le principe. Un courant d'oxygène passe dans le mélange à examiner et entraîne l'éther avec de l'alcool dont il est séparé par barbotage à froid dans une solution saturée et très fortement alcaline de manganate de potassium. L'éther humide entraîné est dosé, soit par absorption dans du bichromate acide très concentré pour les mesures approximatives, soit par combustion dans une grille à analyse — et pesée du gaz carbonique formé.

Un étalonnage de la méthode nous a donné des résultats systématiquement trop faibles de 0,5 à 1,5 %. Un facteur de correction $\frac{1}{2}$ de 1 % donne donc la quantité d'éther à $\pm 0,5$ % près.

La figure 1 schématise l'appareillage.

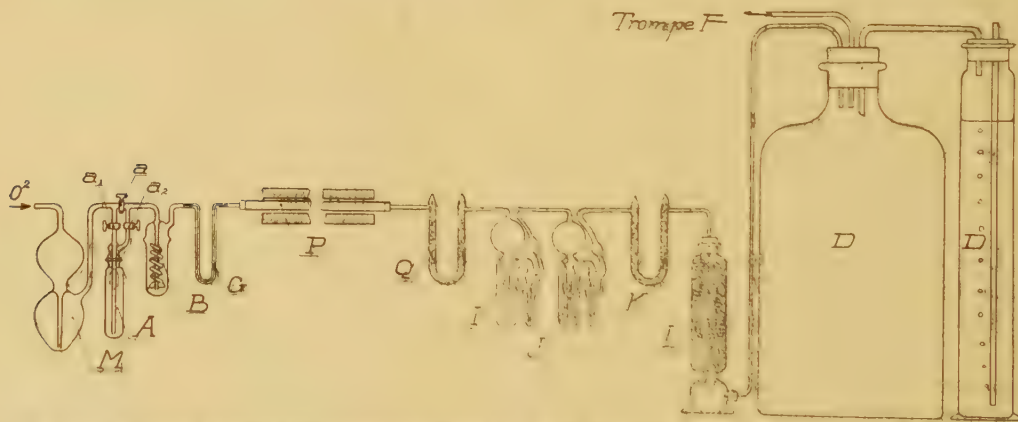


Fig. 1. — M, laveur à potasse pour purifier l'oxygène ; A, flacon contenant la prise d'essai ; B, absorbeur de l'alcool ; G, capillaire refroidi pour éviter l'explosion du flacon A ; P, tube à oxyde de cuivre et four ; Q, K et L, ponce sulfurique ; I et J, absorbeurs à potasse pour CO_2 ; D, F, dispositif d'entraînement du gaz.

Densités des mélanges ternaires. — Les données numériques nécessaires à la construction du diagramme à 0° sont exprimées dans les tableaux VII à XV de l'appendice.

CHAPITRE III

LE SYSTÈME BINAIRE ALCOOL-ÉTHÉR

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Les études portant sur le mélange binaire alcool-éther ont généralement été inspirées par le désir d'expliquer son aptitude dissolvante et gélatinisante (ou mieux gélifiante) des nitrocelluloses, aptitude dont ses constituants sont individuellement dépourvus.

Y a-t-il un facteur nouveau, ne préexistant ni dans l'alcool, ni dans l'éther, qui soit susceptible de remplacer, lors de leur mélange, le pouvoir gélatinisant appartenant à certaines fonctions comme la fonction cétone ?

BAKER ⁽¹³⁾, le premier, s'est attaché à déterminer certaines courbes représentatives (viscosités et densités) du système binaire afin d'en déduire la nature des phénomènes accompagnant le mélange. La courbe des viscosités n'est pas incompatible avec une dépolymérisation de l'alcool dont seule la molécule simple posséderait le pouvoir gélatinisant. Mais le résultat devrait être obtenu avec tous les autres diluants inertes, alors qu'il n'en est rien.

Il apparaît donc, conclut cet auteur que : « l'alcool se dépolymérise, mais cette dépolymérisation doit s'accompagner de la formation d'un *complexe d'éther et d'alcool* auquel il faut sans doute attribuer le pouvoir gélatinisant du mélange. »

De tels complexes sont toujours exothermiques. Il est donc nécessaire, sinon suffisant, qu'ils existent à basse température pour jouer encore, à la température ordinaire, un rôle dans la gélatinisation.

La courbe des points de congélation doit donc, mieux qu'aucune autre, révéler leur présence.

Dans cet esprit, DESMAROUX ⁽¹⁴⁾ a déterminé expérimentalement diverses propriétés physiques du mélange. La plupart des propriétés envisagées s'interprètent mal dans l'hypothèse d'une combinaison des constituants. Néanmoins, le diagramme de solidification obtenu présentait trois maxima correspondant aux complexes moléculaires contenant pour une molécule d'alcool, une, trois et cinq molécules d'éther.

Mais les difficultés expérimentales dont nous avons signalé la généralité (voir page 33), les résultats contradictoires obtenus par SAGGIR ⁽¹⁵⁾ et les faibles écarts de température séparant les maxima et les minima m'ont conduit à reprendre ces résultats en leur appliquant la méthode nouvelle dont j'ai donné la description précédemment (voir p. 37).

LES TEMPÉRATURES DE CONGÉLATION

Résultats expérimentaux. — La forme stable de l'éther α , seule, été envisagée.

J'ai vérifié que les déterminations, effectuées sans précautions spéciales, avec un cryostat réglé à la main, étaient reproductibles à moins de $0,05^\circ$ près.

La courbe (fig. 2) ci-dessous représente les résultats numériques portés dans le tableau I de l'appendice.

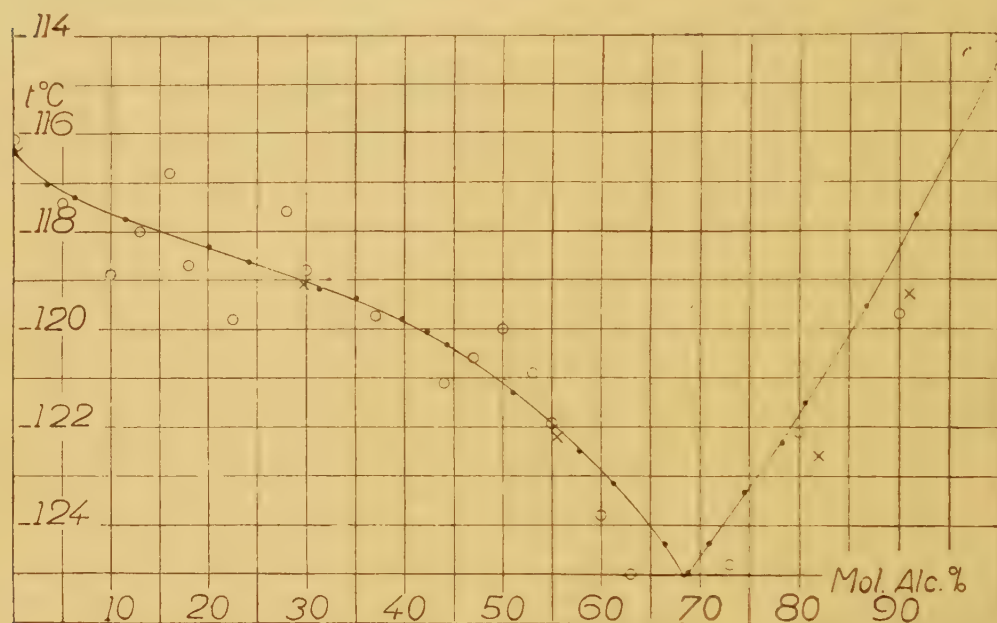


Fig. 2.

Le diagramme se compose de deux branches dépourvues de maximum et de minimum.

Remarques : Relativement rapides le long de la courbe de solidification de l'éther, les mesures sont plus lentes et plus délicates du côté de l'alcool. Les solutions riches en alcool sont, en effet, beaucoup plus visqueuses; il faut cinq à dix fois plus longtemps pour qu'un équilibre s'y établisse. D'autre part, les pentes des deux branches et les données calorifiques sont telles que la disparition des derniers cristaux d'éther se signale avec une sensibilité meilleure. Le rapport entre les variations de température provoqué avant et après la fusion des derniers cristaux, de 0,12 pour une solution à 30 % d'alcool en poids est de 0,25 pour une solution de 30 % d'éther en poids.

Comparaison avec les données antérieures. — DESMAROUX (*loc. cit.*) indique que les températures obtenues par lui ne sont que des repères. Si on leur

applique la correction $\frac{-206-108}{2}$, moyenne des corrections relatives aux constituants purs, les valeurs obtenues sont indiquées sur la figure par des points ronds.

Les mesures de Sapgir ont été effectuées par analyse thermique. Pour des solutions riches en éther, les résultats (croix sur la figure) sont peu différents des miens. Entre l'eutectique et l'alcool pur, au contraire, la courbe de Sapgir s'éloigne considérablement de la mienne. Comme je l'ai signalé précédemment, les difficultés expérimentales y sont beaucoup plus importantes, et doivent conduire, si l'équilibre thermique n'est pas assuré, à des erreurs importantes.

Comparaison avec la solution « idéale » correspondante. — L'équation de la courbe de congélation d'une solution idéale laissant déposer un constituant pur dont la chaleur de dissolution est Q cal est : (¹⁸ et ¹⁷)

$$(1) \quad \log N = -\frac{Q}{4,58} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Où T est la température de fusion du corps qui se dépose, N la concentration en molécules grammes pour cent de l'autre constituant, T' la température de congélation commençante de la solution.

Affectons de l'indice 1 les données relatives à l'alcool, de l'indice 2 celles qui se rapportent à l'éther.

$$L_1 = 1150 \text{ cal./mol. gr. } (^{18})$$

$$L_2 = 1575 \text{ cal./mol. gr. } (^{19})$$

En fonction de l'abaissement ΔT du point de congélation, on obtient les valeurs calculées idéales des concentrations $\mathfrak{N}_1$ et $\mathfrak{N}_2$ (équations 2 et 3).

$$(2) \quad \log \mathfrak{N}_1 = \frac{-1150}{4,58} \cdot \frac{1}{158,5} \cdot \frac{\Delta T}{T'}$$

$$(3) \quad \log \mathfrak{N}_2 = \frac{-1575}{4,58} \cdot \frac{1}{156,7} \cdot \frac{\Delta T}{T'}$$

Les résultats du calcul montrent que, dans tout le domaine des concentrations, les solubilités réelles de l'éther et de l'alcool sont plus faibles que pour le mélange idéal correspondant. Corrélativement, les tensions de vapeur sont plus fortes. On dit que les écarts sont positifs.

Interprétation des résultats. — a) *Combinaisons intermoléculaires.* — Tout d'abord, l'existence d'écarts positifs à partir de la solution idéale permet de conclure à l'absence de combinaisons moléculaires, même partiellement dissociées, entre l'éther et l'alcool; seuls, des écarts négatifs peuvent s'interpréter par une combinaison moléculaire des constituants, et, ceci, quelle que soit la théorie envisagée. La courbe de fusion se trouve donc en accord avec les autres propriétés du mélange.

b) *Association des constituants.* — Les combinaisons intermoléculaires étant écartées, il reste pour interpréter les résultats expérimentaux d'après les théories dites « chimiques » des mélanges liquides, (DOLEZALEK, etc.) ⁽²⁰⁾ la possibilité d'une association de chacun des constituants en polymères définis. Les nombreuses règles (voir en particulier ²¹ à ²³) permettant de calculer un coefficient moyen d'association conduisent à considérer l'éther comme simple et l'alcool comme associé.

Si on admet que la molécule d'éther reste simple, et qu'on cherche à faire supporter à la polymérisation de l'alcool les écarts entre les courbes observées et idéales, on est conduit à attribuer à l'alcool un coefficient p d'association qui, partant de 1 en solution très diluée est de l'ordre treize au voisinage de l'alcool pur (pour plus de détails voir ²⁴).

La croissance continue du degré d'association de l'alcool avec la concentration n'est pas illogique, mais il faudrait admettre que les molécules d'alcool, quand il est presque pur, sont presque entièrement agglomérées par treize ou plus de treize. C'est là une hypothèse d'autant moins vraisemblable que le degré de polymérisation de l'alcool pur ne paraît pas dépasser 3 à des températures, il est vrai, notablement plus élevées.

c) *Interprétation d'après les théories physiques.* — Ces théories font dépendre les écarts entre les propriétés observées et idéales des actions intermoléculaires et non de la formation de polymères définis.

Si on cherche à déduire la nature des solutions d'un facteur unique, la pression interne, mesure directe des attractions moléculaires apparaît comme la variable de choix. Malheureusement, il est difficile de déterminer les relations exactes qui en font dépendre les différentes propriétés physiques. Aussi MORTIMER ⁽²⁵⁾ a-t-il songé à s'adresser, pour définir des valeurs relatives des pressions internes, à employer la propriété même que l'on voulait étudier. A partir de la détermination de certaines solubilités on obtiendra des valeurs relatives de la pression interne qui serviront à prévoir de nouvelles relations de solubilité. Ces résultats conduisent simplement à introduire un facteur constant f dans l'équation des points de congélation qui prend la forme :

$$(4) \quad \log N = -\frac{f \times Q}{4.58} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = f \log \eta.$$

le facteur f , constant pour un couple donné de liquides se déduit du tableau des pressions internes relatives (*loc. cit.*) ⁽²⁵⁾. Sa valeur est ici 3,41.

Or, si, inversant le problème, on calcule f à partir de N et η on obtient des valeurs de f croissant d'abord avec la concentration d'éther de 1,18 à 3,48 pour décroître ensuite jusqu'au voisinage de 3.

La constance de f est donc bien loin de se vérifier. MORTIMER avait d'ailleurs constaté que sa formule s'appliquait mal aux mélanges de liquides de polarités différentes, même lorsque leurs pressions internes relatives étaient voisines.

LES VOLUMES MOLAIRES

S'il faut renoncer à obtenir en fonction d'un paramètre unique les écarts entre les points de congélation observés et ceux de la solution idéale, il est intéressant de voir s'il en va de même pour une autre propriété physique facilement mesurable. J'ai choisi le volume molaire v , c'est-à-dire le volume contenant au total une molécule-gramme.

Pour une solution idéale, si les volumes molaires des constituants purs sont v_1 et v_2 on a :

$$(5) \quad v = N_1 v_1 + N_2 v_2.$$

Van LEHRBERGHE ⁽²⁶⁾ qualifie de presque parfaites les solutions dont le volume molaire peut s'écrire :

$$(6) \quad v = N_1 v_1 + N_2 v_2 + \varphi_{12} N_1 N_2,$$

où φ_{12} est un facteur constant et petit.

La mesure de φ_{12} n'exige que la détermination des densités du mélange. Ces densités sont données dans le tableau IX (appendice).

On trouve dans tout le domaine des concentrations :

$$\varphi_{12} = \frac{v - (N_1 v_1 + N_2 v_2)}{N_1 N_2} = 2,35 \pm 0,25$$

c'est-à-dire que φ_{12} est constant aux erreurs d'expériences près. (Un calcul simple, mais fastidieux, montre en effet que la limite supérieure de l'erreur absolue φ_{12} varie de 0,3 à 0,5 suivant les concentrations quand les densités sont mesurées à 0,0001 près, et les concentrations molaires avec une précision qui varie de 0,00005 à 0,00015 suivant le mélange considéré). Il est en outre petit, si on le compare aux valeurs obtenues pour d'autres solutions (*loc. cit.*) ⁽²⁶⁾.

CONCLUSIONS

a) Déduite des mesures de densité à 0°, l'équation aux volumes molaires indique que le système étudié est « presque parfait » au sens de Van LEHRBERGHE (*loc. cit.*), c'est-à-dire que son volume molaire n'est fonction que de la concentration, des volumes molaires des constituants et d'un paramètre unique, constant et d'ailleurs petit.

b) D'autre part, la courbe des points de congélation est beaucoup trop éloignée de celle de la solution idéale pour que les écarts puissent s'exprimer en fonction d'un paramètre unique.

c) Il existe donc un facteur qui, sans influencer beaucoup sur les volumes molaires, modifie considérablement la fugacité des constituants.

- d) Le sens même des déviations écarte la possibilité d'une combinaison.
 e) L'hypothèse d'une association de l'alcool conduit à des résultats peu vraisemblables.
 f) Le voisinage d'un domaine de démixtion ne doit pas intervenir, même à basse température, puisqu'on a pu refroidir les mélanges très au-dessous de leur température de congélation sans voir apparaître une deuxième phase liquide.
 g) Reste l'existence de solutions solides qui expliquerait bien le sens et la grandeur des écarts.

Remarques. — I. La vérification expérimentale directe de cette dernière hypothèse (g) n'a pas été possible. En dépit d'un appareillage spécial, la viscosité des solutions est suffisante pour rendre illusoire toute tentative d'essorage des phases solides qui y prennent naissance.

II. A l'époque où ces mesures ont été effectuées, je n'avais pas envisagé l'application de la méthode de détermination du point de congélation à l'analyse des phases solides (voir page 44).

Aussi n'avais-je pas mesuré la valeur absolue des quantités de chaleur développées au sein du mélange — qui donne directement accès à la capacité calorifique de l'ensemble dans chaque cas — mais seulement les variations de température.

Les indications qu'on en peut déduire ne peuvent donc être formelles. Elles constituent néanmoins, en faveur du dépôt d'une phase solide mixte, de très fortes présomptions, au moins dans les solutions riches en éther.

On obtient en effet des chiffres dont j'extraits les suivants :

C		$\frac{\Delta_1 - \delta_{n-1}}{\Delta_1}$	$\frac{Q}{C \times x \times \left(k_1 + \frac{x}{m}\right)}$
—		—	—
Alcool	% en poids	Observé	Calculé
	7,43	21	22
	22,1	12,5	9,5
	32,8	7,3	5,0
Ether	% en poids		
	28,0	2,7	2,5
	35,5	3,08	2,8

Le rapport des variations de température observées après et avant la fusion, pour une même quantité de chaleur développée dans le liquide est systématiquement plus fort que les valeurs calculées dans l'hypothèse du dépôt d'un corps pur.

La chaleur spécifique k_1 du liquide est calculée en appliquant la règle des mélanges aux chaleurs spécifiques des constituants purs.

C'est la concentration, dans le mélange, du constituant qui ne se dépose pas à l'état solide, α est la pente de la courbe de congélation au point correspondant.

Faute d'avoir déterminé lors de mes mesures la capacité calorifique du système, j'ai mesuré *a posteriori* celle de l'appareillage et j'ai calculé celle du liquide d'après les masses de liquide employées. Cet élément d'incertitude grève

le calcul d'une approximation notable. Néanmoins les valeurs de $\frac{Q}{C + \alpha \left(k_1 + \frac{l}{m} \right)}$ données dans le tableau ont été évaluées en se plaçant dans les hypothèses qui tendent à rendre ce terme maximum, et la conclusion qualitative doit rester valable.

Les chaleurs de dissolution de l'alcool et de l'éther purs ont été respectivement déduites des valeurs des chaleurs de fusion (¹⁸ et ¹⁹) affectées d'une correction pour la température, et d'une correction pour la chaleur de mélange des liquides déduite des données de DESMAROUX (¹⁴).

Ces recherches, et celles qui suivent, ont été facilitées par les conditions spéciales qui ont été consenties au laboratoire par la société l'« Air Liquide », que je suis heureux de remercier ici.

CHAPITRE IV

LE SYSTÈME BINAIRE ALCOOL-EAU

TEMPÉRATURES DE CONGÉLATION

La courbe de congélation du système eau-alcool a été étudiée par différents auteurs (²⁷ à ³⁵). Seuls les résultats de RAOULT, (²⁷) PICTET, (³⁰) PICKERING (²⁸) et TARASENKOW (³¹) s'étendent dans l'échelle des concentrations au delà de 1 % en alcool, et aucune détermination de la courbe entière n'a été donnée. Aux températures inférieures à -50° la viscosité des solutions devient considérable, et la pente de la courbe si abrupte qu'une variations très faible de concentration entraîne une très grande variation du point de congélation, si bien qu'il est inutile de déterminer celui-ci avec une très grande précision. Aussi la méthode employée a-t-elle été très simplifiée au dessous de -50° .

Les résultats sont portés sur la figure 3 et dans le tableau II de l'appendice.

La courbe se compose simplement des deux branches qui se coupent à l'eutectique.

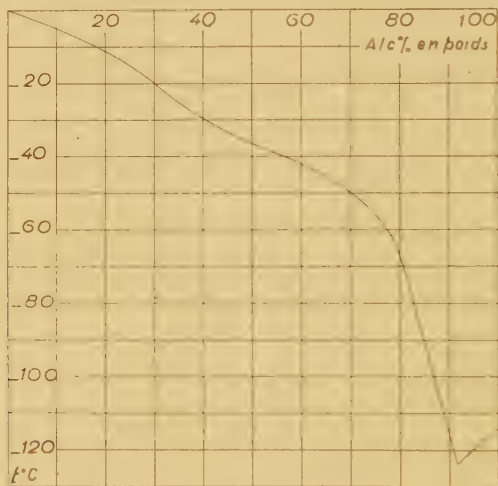


Fig. 3.

La viscosité est suffisante pour que le contenu de l'éprouvette s'enroule comme de la guimauve autour de l'agitateur si celui-ci ne tourne pas très lentement. Aussi la précision des déterminations laisse-t-elle fortement à désirer.

DENSITÉS A 0° .

Profitant de l'exceptionnelle pureté des produits dont je disposais, j'ai déterminé la courbe des densités à 0° . Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau de l'appendice.

CHAPITRE V

LE SYSTÈME BINAIRE ÉTHER-EAU

Données antérieures. — L'allure générale du système a été étudiée par MEERBURG ⁽³⁵⁾. On sait que si l'on dissout en quantité croissante de l'éther dans l'eau, la température de congélation s'abaisse jusqu'à une température de transition T_t (fig. 4). La glace s'y trouve en équilibre avec deux phases liquides dont

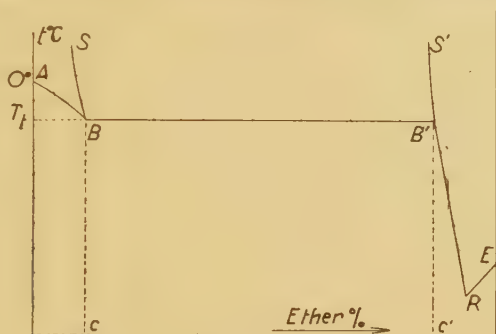


Fig. 4.

les compositions c et c' correspondent aux points B et B' , extrémités des courbes BS et BS' . Ces courbes, déterminées avec précision (en particulier par KABLUKOV et MALISCHEVA ⁽³⁶⁾), représentent les équilibres entre les deux phases liquides qui prennent naissance dans les mélanges d'éther et d'eau. Pour les solutions dont la concentration en éther est supérieure à C' , la température de congélation s'abaisse très brusquement jusqu'à un eutectique R . La zone $B' R E$ du diagramme se trouvant resserrée entre les concentrations 0,99 et 1, et s'étendant depuis, — 3,75° jusqu'à — 116,3°, la courbe se trouve déterminée mieux que ne peut le faire l'expérience. Seul l'eutectique est susceptible de mesure approximative.

Ni la branche de courbe AB' , ni la température eutectique n'ont été déterminées jusqu'ici (*).

* Depuis l'exécution des mesures, communiquées par moi en 1932 au Comité Scientifique des poudres et tirées dans les publications de cet organisme, BOURION et ROUYER ⁽³⁷⁾ ont publié la détermination presque complète de la courbe AB . Leurs résultats (points ronds de la figure 4) sont peu différents des miens. Je signale cette date, non pour soulever la moindre question de priorité sur un point d'importance aussi minime, mais pour éviter d'être accusé d'avoir simplement démarqué les résultats de ces auteurs.

Résultats expérimentaux. — a) *Température de congélation des solutions d'éther dans l'eau.*

En raison des détitrages provoqués par la volatilité de l'éther, les mesures effectuées par la méthode des températures convergentes de Raoult ont été faites en pesant l'éther en ampoules scellées, et contrôlées par des déterminations en tube scellé au thermostat.

Les mesures sont chiffrées dans le tableau III de l'appendice et représentées sur la figure 5.

b) *Température de transition.*

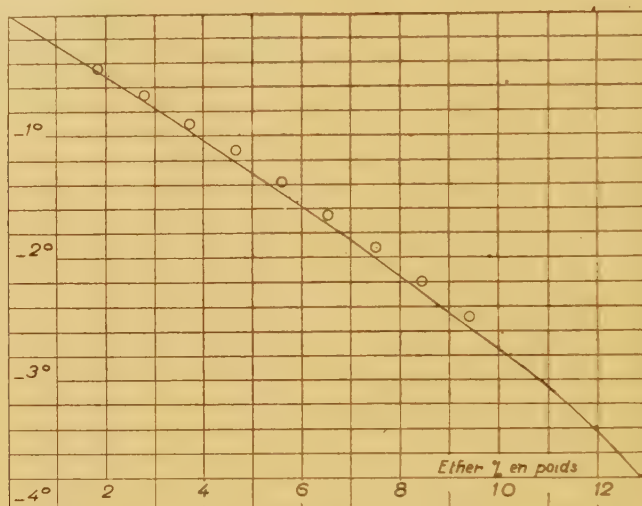


Fig. 5.

C'est la température où disparaissent les derniers cristaux de glace en présence de deux phases liquides.

Au thermostat et en tube scellé on a trouvé :

$$T_i = - 3^{\circ}78.$$

L'extrapolation de la courbe de congélation donne la composition $C = 12,8$ d'éther pour cent en poids. Le point conjugué est défini par extrapolation de la courbe $S' B'$ et la composition $C' = 99\%$

c) *Eutectique éther-eau.*

Par une méthode analogue à celle des équilibres successifs, on a trouvé $T_e = 116^{\circ}4_2$.

Densités. — Elles sont données dans le tableau VII de l'appendice.

B. — ÉTUDE DES MÉLANGES TERNAIRES AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 0°

CHAPITRE PREMIER

LA SURFACE DE TROUBLE

I. Mode opératoire. a) *Les isothermes.* — La méthode analytique pure et simple est trop peu précise pour qu'il soit possible de l'employer à la détermination des isothermes de trouble. J'ai employé la méthode suivante, longue et délicate, mais précise:

On prépare synthétiquement, aussi rapidement que possible, en flacon bouché conservé à 0°, une solution d'éther et d'alcool. Soit M son point représentatif sur la figure 6, où la courbe de trouble qu'on veut déterminer à la tempéra-

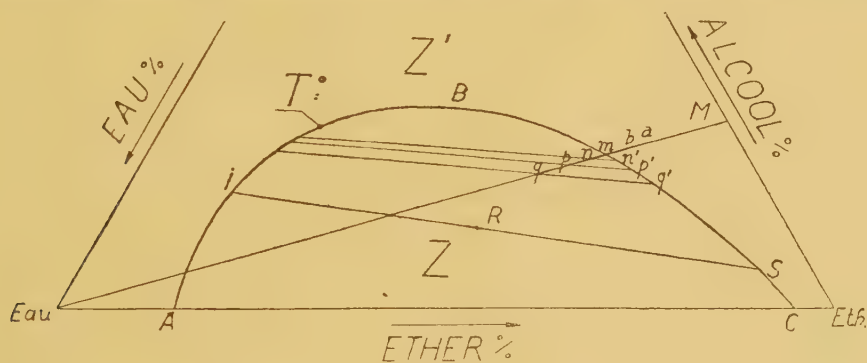


Fig. 6.

ture Θ est tracée en trait plein. A l'aide de cette solution on réalise, par addition d'eau, des solutions voisines les unes des autres, encadrant la composition m cherchée qui correspond au louichissement à la température Θ . Les points représentatifs de ces mélanges s'échelonnent en $a, b... n, p, q...$ le long de la droite joignant le point M au sommet eau. A la température Θ les premiers ($a, b...$) correspondent à des solutions homogènes ; les autres (n, p, q , etc.) sont séparés en deux couches. La couche inférieure, riche en eau, infiniment réduite au point m , augmente peu à peu à mesure que l'on se rapproche du sommet eau du

triangle. L'inclinaison des droites de conjugaison (reliant les points représentatifs des deux phases liquides en équilibre) est telle que les compositions des couches supérieures sont représentées par les points n' , p' , q' , etc., du segment $B S' C$ de l'isotherme de trouble.

Il en résulte que, lorsque la composition du mélange hétérogène se déplace vers le sommet eau, les densités à Θ° de la couche supérieure vont en diminuant, tandis que celle des liquides a , b , etc., allaient en croissant.

Si donc on mesure à Θ° les densités des solutions a , b ,... puis des couches supérieures n' , p' , q' des mélanges n , p , q , et qu'on porte les résultats en fonctions de la teneur en eau, la courbe présente une cassure qui détermine la composition (et la densité) de la solution m .

La courbe de la figure 7, par exemple, a été obtenue par addition d'eau à un mélange d'alcool et d'éther à 12,6 % d'alcool.

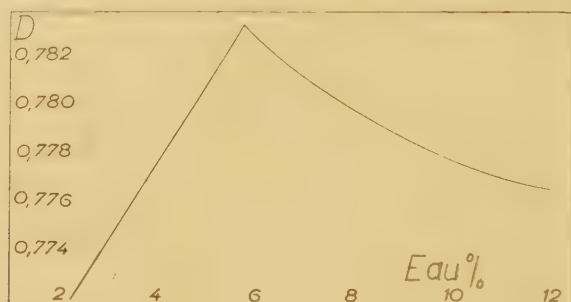


Fig. 7.

On a ainsi déterminé les isothermes de trouble à 0° , et à -15° la branche de courbe correspondant aux mélanges légers.

b) *Les droites de conjugaison.* — Pour compléter la détermination de l'isotherme à -15° , et pour construire les droites de conjugaison, des mélanges hétérogènes tels que R (fig. 6) sont longuement agités au thermostat à la température Θ (24 heures), laissés au repos au thermostat et les deux couches sont siphonnées à -15° séparément par pression d'air, à l'aide d'une poire en caoutchouc. Il faut éviter avec soin de mélanger les deux couches en siphonnant. Pour extraire un échantillon de la couche supérieure, il suffit d'employer un siphon dont l'extrémité inférieure effilée est recourbée en U. Pour la prise d'essai de la couche inférieure, la tige du siphon est effilée, fermée, et construite un peu trop longue pour pouvoir tenir dans le flacon quand le bouchon est assujéti. Elle est entaillée au couteau à verre au voisinage de l'extrémité. Lorsqu'on enfonce le bouchon, l'extrémité du siphon se casse contre le fond du flacon.

On dose l'éther dans chacune des couches par la méthode qui a été décrite ⁽¹⁰⁾. Le résultat obtenu pour la couche supérieure, joint aux données du tableau II ci-dessous fournit la composition complète de celle-ci.

En tenant compte de la composition globale du mélange, on construit la droite de conjugaison. Le point représentatif de la couche inférieure est situé sur celle-ci. Sa teneur en éther le définit sans ambiguïté.

L'isotherme de 0° est assez voisine de la courbe de DESMAROUX ⁽¹⁴⁾ pour qu'il ait été inutile de déterminer à nouveau les droites de conjugaison.

II. Résultats. — Les tableaux ci-dessous donnent les résultats expérimentaux.

TABLEAU I
Isotherme de trouble à 0°

Ether % en poids. ...	40,5	41,0	47,3	29,4	39,3	48,2	58,0	66,1	74,7
Alcool % en poids. ...	8,7	18,6	25,3	27,7	27,8	26,8	24,0	20,8	16,0
Eau % en poids.	80,7	70,4	57,4	42,8	32,8	25,0	18,0	18,0	8,9
Ether % en poids.	82,9						93,3		
Alcool % en poids.	11,2						4,1		
Eau % en poids.	5,7						2,6		

TABLEAU II
Isotherme de trouble à - 15°

Ether % en poids.	91,3	83,3	82,2	77,1	66,0	55,6	46,9	41,4
Alcool % en poids.	5,8	11,3	11,8	14,9	20,8	24,7	26,9	27,6
Eau % en poids.	2,8	5,3	5,8	7,9	13,1	19,7	26,1	31,0

Les lignes correspondantes sont trop rapprochées pour être susceptibles d'une représentation graphique claire à petite échelle.

TABLEAU III
Couches conjuguées à - 15°

Complexe			C. Supérieure			C. Inférieure		
Eth. %	Alc. %	Eau %	Eth. %	Alc. %	Eau %	Eth. %	Alc. %	Eau %
41,0	14,3	54,7	87,0	8,7	4,3	12,2	17,8	69,9
54,4	16,1	29,4	79,6	13,5	6,8	12,9	20,5	66,6
40,7	21,0	38,3	71,0	18,4	10,6	15,1	23,2	61,7
47,6	30,7	21,7	66,7	20,4	12,9	16,0	23,9	60,1
36,8	26,2	37,0	52,5	25,7	21,8	22,3	26,7	51,0
34,1	27,3	38,6	28,5	27,3	44,3	25,1	27,3	47,6

CHAPITRE II

LES TEMPÉRATURES DE CONGÉLATION

MODE OPÉRATOIRE

I. Remarques préliminaires. — Deux difficultés essentielles se sont présentées :

La première est l'impossibilité de préparer par pesées en flacons simplement bouchés au liège ou à l'émeri, et de manipuler à la température du laboratoire les mélanges à étudier : la volatilité de l'éther provoque un détitrage quasi immédiat : à plus forte raison est-il impossible de considérer comme constantes les proportions des trois constituants au cours d'une manipulation prolongée, nécessairement effectuée en flacons non hermétiquement clos, si on ne prend pas de précautions spéciales.

La deuxième difficulté est la viscosité acquise à basse température par certains mélanges eau-alcool-éther.

Ceci ralentit considérablement l'établissement des équilibres entre les phases, nécessite des opérations longues et une vive agitation : conditions très défavorables au maintien d'une composition constante.

Il a donc été nécessaire d'établir un compromis entre ces exigences contradictoires.

Afin d'éliminer celle des erreurs qui se trouve être la plus importante sans négliger l'autre, on a dû, suivant les cas, recourir à diverses variantes de la technique dont je donnerai d'abord les caractéristiques communes.

II. Appareil cryoscopique. — Il est très analogue à l'appareil pour « cryoscopie de précision » décrit par RAOULT⁽³⁾ mais le réfrigérant est constitué par de l'alcool refroidi à la neige carbonique et dont la température est réglée à la main. L'éprouvette elle-même est en verre Pyrex. Le thermomètre dont le réservoir est muni d'une hélice en toile métallique sert d'agitateur, mais nous avons substitué à l'entraînement par roues dentées une poulie en liège fixée sur un tube solidaire du thermomètre et tournant à frottement doux dans un tube solidaire du bouchon de l'éprouvette.

La vitesse d'agitation peut être fixée à volonté entre 100 et 500 tours/min. L'hélice d'agitation est en toile d'argent.

Thermomètres. — Pour mesurer la température du réfrigérant on a employé un thermomètre de 0 à — 35° au 1/10°, puis un thermomètre à toluène de 0 à — 100° au degré.

Les thermomètres cryoscopiques, construits par Baudin, étaient gravés en $1/50$ de degré. Leur échelle s'étendait respectivement de 0 à -10° , de -10° à -20° , de -15° à -25° et de -25° à -35° respectivement.

Les résultats indiqués, sont les lectures de ces thermomètres auxquelles ont été appliquées la correction de zéro et la correction de colonne émergente.

Préparation des mélanges. — On est toujours parti des solutions eau-alcool titrées par pycnométrie à l'aide des tables du Bureau of Standards de Washington ⁽³⁹⁾. Ces solutions placées dans un endroit frais en flacon bien bouché gardent leur titre.

L'éther est pesé en ampoules scellées et ajouté, au moment de l'emploi, à des quantités connues de mélange binaire. On coupe donc la surface de cristallisation par des plans verticaux qui, dans le diagramme triangulaire usuel, passent par le sommet éther.

III. Variantes de la technique. — a) *Point de congélation des solutions obtenues par addition d'éther à des mélanges eau-alcool de titre inférieur à 16 % d'alcool.* — Dans ces solutions à point de congélation relativement élevé et à viscosité relativement faible, l'erreur prépondérante est l'erreur de détitrage. Il faut donc écourter autant que possible la manipulation. On doit appliquer la méthode décrite par RAOULT ⁽³⁸⁾ qui élimine l'erreur due à la température du réfrigérant.

A cet effet on détermine d'abord en fonction de la vitesse d'agitation et de la température l'excès de la « température convergente » de l'éprouvette sur la température de réfrigérant à un ou deux dixième de degré près.

L'éprouvette cryoscopique est munie, après un lavage au mélange sulfochromique destiné à améliorer le mouillage, rinçage à l'eau et séchage, d'un bon bouchon de liège. On y pèse une quantité déterminée d'une solution hydroalcoolique de titre connu, puis on y introduit une ampoule scellée en verre mince où une certaine quantité d'éther a été pesée. On place le tout dans un mélange réfrigérant au voisinage de la température de congélation présumée. On casse l'ampoule par agitation, débouche, et met en place le bouchon supportant le thermomètre-agitateur. Aucune odeur d'éther ne se répand pendant cette opération si on a suffisamment refroidi et si on opère assez rapidement. Il ne reste plus qu'à effectuer la mesure proprement dite et à appliquer la correction relative à la surfusion.

Cette correction reste toujours inférieure à $0,10^{\circ}$ pour les mélanges envisagés.

Au fur et à mesure que la teneur en alcool des solutions initiales croît, la correction de surfusion, proportionnelle à la fois à la surfusion et à la valeur absolue de la température de congélation augmente rapidement. La méthode devient donc de moins en moins précise. Jusqu'aux teneurs en alcool de 16 % en poids on a vérifié que les erreurs restaient acceptables ($< 0,06^{\circ}$) à l'aide du mode opératoire b) décrit ci-dessous. Celui-ci donne des résultats très précis mais son application est si longue qu'on a dû se borner à un certain nombre de vérifications.

b) *Méthode statique de mesure des températures de congélation.* — La compo-

sition des solutions est encore effectuée par synthèse de façon analogue à la précédente, mais l'éprouvette cryoscopique est remplacée par un tube scellé.

Dans un tube fermé à une extrémité on introduit l'ampoule d'éther, on étire une pointe, tare l'ensemble, introduit la solution d'eau et d'alcool, tare à nouveau, refroidit et scelle à la lampe.

Puis le tube est, après bris de l'ampoule et amorçage de la cristallisation, fixé sur une secoueuse dans un cryostat où la température peut être maintenue aussi longtemps qu'on le désire constante à $0,02^\circ$ près ⁽⁴⁷⁾.

Après quelques tâtonnements on parvient à déterminer un intervalle entre deux températures, ζ_1 et ζ_2 [$\zeta_2 - \zeta_1 = 0,04^\circ$] telles qu'une très petite quantité de cristaux persiste indéfiniment à ζ_1 et disparaît à ζ_2 au bout d'un temps assez court ($1/4$ d'heure environ).

Il est facile de distinguer les cristaux des débris d'ampoule, car ceux-ci tombent au fond du tube et ceux-là surnagent. Il suffit donc de laisser reposer quelques secondes avant de vérifier la présence ou l'absence de glace.

Cette méthode a servi à vérifier quelques-uns de résultats obtenus par la méthode a).

c) *Points de congélation des solutions obtenues par addition d'éther à des mélanges eau-alcool de titre supérieur à 15 % en alcool et dont les teneurs en éther restent inférieures à 50 %.*

La méthode dérive de la précédente mais utilise l'appareillage du paragraphe a). En effet les températures se maintiennent suffisamment basses pour que les pertes par évaporation deviennent insignifiantes et les viscosités sont assez considérables pour qu'il soit utile d'agiter énergiquement.

On effectue le mélange et la mise en place du thermomètre comme il est dit au paragraphe a). On refroidit suffisamment en agitant pour que la cristallisation s'amorce. Quelques tâtonnements déterminent alors rapidement la température approximative de fusion. Partant alors de la limite inférieure ainsi trouvée et en s'arrangeant pour qu'il ne reste pas une quantité trop importante de cristaux, on réchauffe de façon discontinue, en maintenant pendant un certain temps la température constante dans des intervalles successifs de $0,05^\circ$.

Après une heure de stabilisation à la limite inférieure de la température de congélation, l'équilibre est bien établi et à cette température, on peut réchauffer très lentement, jusqu'à fusion complète.

On s'est assuré que la marche était suffisamment ralentie en recommençant un certain nombre de déterminations en allure plus lente. Les résultats ont concordé.

La température à laquelle on a pu observer les derniers cristaux est la température de congélation.

Quand la teneur en éther est très élevée, la densité des solutions devient assez faible pour que les cristaux tendent à tomber au fond de l'éprouvette, ce qui ne permet plus de les distinguer facilement des morceaux d'ampoule.

Une ampoule assez solide est soufflée entre deux pointes; l'une est longue et effilée, l'autre est courte, large et comporte près de son extrémité un amincissement. L'ampoule est remplie d'éther par aspiration, ses pointes sont scellées et

elle est tarée. On la place alors au frigorifique à -15° environ. On pèse dans le tube cryoscopique le mélange eau-alcool en quantité voulue qu'on refroidit au voisinage de la température présumée de cristallisation. On adapte alors sur la pointe courte une poire de caoutchouc et on coupe l'extrémité de la longue pointe. L'ampoule étant plus froide qu'à la fermeture il ne sort pas d'éther. On introduit la longue pointe dans l'éprouvette cryoscopique, casse le bout de la pointe courte dans le tube en caoutchouc et expulse l'éther dans l'éprouvette qu'on munit du thermomètre-agitateur. On ferme rapidement à la lampe et on tare à nouveau l'ampoule avec les deux morceaux détachés.

d) *Isothermes inférieures à -35° .* — 1° Dans toute la région qui s'étend entre l'isotherme de -35° et les vallées eutectiques, nous avons encore opéré au thermostat « à vue » en régime de réchauffement très lent (quelques dixièmes de degré à l'heure). Nous avons préféré cette méthode aux diverses techniques dérivant de l'analyse thermique, parce que le phénomène thermique accompagnant la fusion est très faible : en effet, la chaleur de dissolution de l'eau liquide dans l'alcool est positive et notable, et, d'autre part, la pente de la surface de cristallisation est très abrupte, d'où il résulte qu'un abaissement notable de température n'entraîne la formation que d'une quantité réduite de glace.

Entre -35° et -70° nous avons utilisé une éprouvette métallique à fond transparent placée dans un bain de « liquide non inflammable pour cryostat ⁽⁴¹⁾ » dont la température était réglée à la main à l'aide d'un serpentín à circulation d'air liquide et d'un chauffe-eau électrique. Un brassage très énergique utilisant un agitateur à palettes mù à 300 tours/sec. assurait une uniformité de température de l'ordre de $0,1^{\circ}$. Un thermomètre à résistance relié à un pont de SMITH indiquait la température.

Aux températures inférieures à -70° , la viscosité des solutions devient telle et la pente de la surface s'accroît tellement que la précision de $0,1^{\circ}$ devient illusoire. Nous avons simplifié l'appareillage et les mesures en employant comme réfrigérant un simple bain d'air liquide dans un vase de Dewar transparent.

2° Les domaines de cristallisation de l'alcool et de l'éther, où l'effet thermique accompagnant la fusion est considérable ont été explorés à l'aide de la méthode nouvelle dont nous avons antérieurement donné les caractéristiques. La viscosité des solutions riches en alcool ne permet pas d'attribuer une très grande précision aux isothermes voisines des vallées eutectiques et du sommet alcool.

RÉSULTATS

Les données numériques obtenues sont portées dans les tableaux IV et V de l'appendice.

La figure 8 représente les courbes correspondant aux mélanges obtenus par addition d'éther à des solutions eau-alcool dont le titre en alcool pour cent est indiqué.

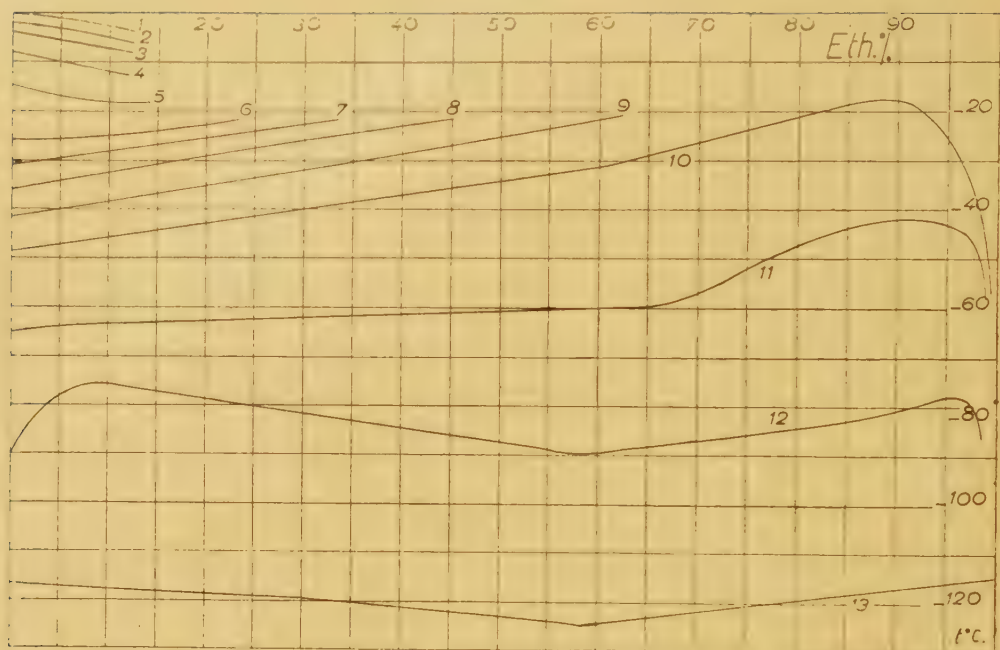


Fig. 8. — Titre en alcool (% en poids) des solutions mères d'eau et d'alcool. — 1 : 0 ; 2 : 4,56 ; 3 : 8,96 ; 4 : 16,12 ; 5 : 24,08 ; 6 : 35,44 ; 7 : 41,37 ; 8 : 49,40 ; 9 : 59,82 ; 10 : 69,83 ; 11 : 79,62 ; 12 : 84,85 ; 13 : 100.

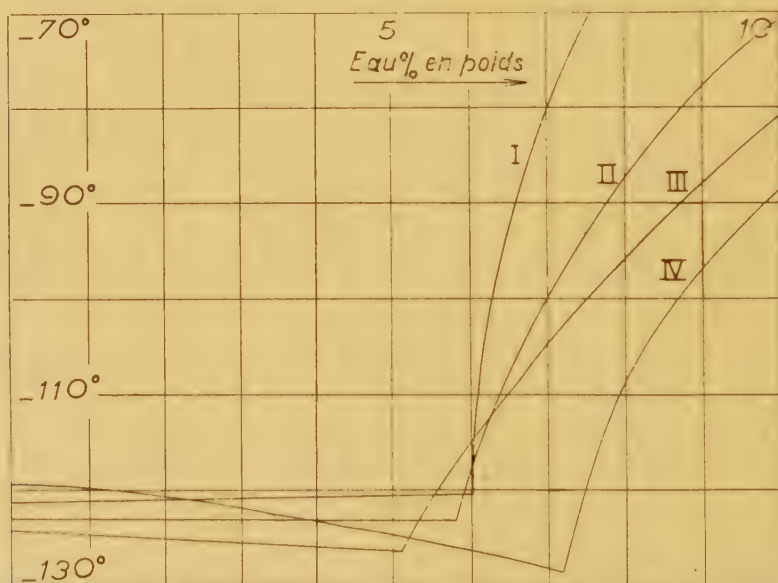


Fig. 9. — Titre en alcool (% en poids) des solutions mères d'alcool et d'éther. — I : 40,35 ; II : 50,03 ; III : 60,38 ; IV : 80,15.

La figure 9 représente les courbes correspondant à quelques mélanges obtenus par addition d'eau à des solutions éther-alcool dont le titre en alcool pour cent en poids est indiqué.

Les isothermes qu'on en déduit sont tracées sur un diagramme (fig. 13) qui comprend également la courbe des points quadruples et dont l'interprétation sera précisée plus loin.

L'eutectique ternaire admet pour coordonnées :

Alcool % en poids.....	55,5
Ether % en poids.....	39,5
Eau % en poids.....	5,0
T° C	127° environ

CHAPITRE III

LA COURBE QUADRUPLE

On a vu qu'à $-3,78^\circ$, les mélanges d'éther et d'eau étaient susceptibles de donner naissance à un équilibre entre deux phases liquides, une phase solide et une phase vapeur. Entre les phases condensées cet équilibre peut se représenter par :



ou L_{Aq} représente la couche aqueuse L_{Eth} la couche étherée et G la glace.

Les points représentatifs correspondants se trouvent à l'intersection des lignes de cristallisation et de démixtion du mélange. Ce sont donc les extrémités de la courbe d'intersection de la surface de cristallisation et de la surface de trouble des systèmes ternaires formés d'eau, d'éther et d'un tiers composant. Les points de la ligne d'intersection s'associent deux à deux pour représenter, à une température donnée, les couches liquides en équilibre à la fois avec de la vapeur et de la glace.

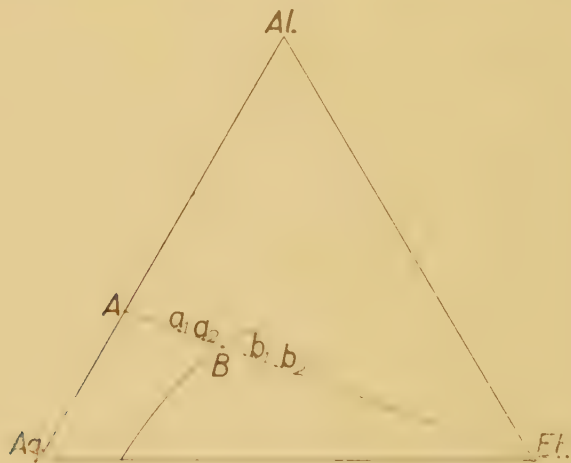


Fig. 10.

Mode opératoire. Les points de la courbe quadruple ont été déterminés en mettant à profit les considérations suivantes : Soit une solution d'alcool et d'eau représentée par le point A (fig. 10) ; ajoutons des quantités croissantes d'éther. Le point représentatif prend successivement les positions a_1 a_2 ... b_1 , b_2 etc., en suivant la droite AEt , de A à Et ; les températures de congélation com-

mençante des mélanges représentées par a_1 , a_2 suivent la courbe de la surface cryoscopique qui se projette horizontalement en AE/. Soit B le point de la droite AE/ représentatif de la solution qui peut être en équilibre à la fois avec une

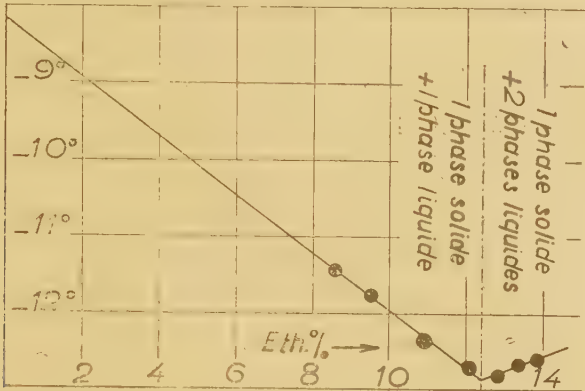


Fig. 11. — Solution d'eau et d'alcool à 16,20 % d'alcool. Points de congélation obtenus par addition d'éther.

deuxième couche liquide et avec des cristaux, c'est-à-dire le point de la courbe quadruple qui se projette horizontalement en B. Soit b_1 le point représentatif d'un mélange situé au delà de B par rapport à A : lors de la fusion des derniers

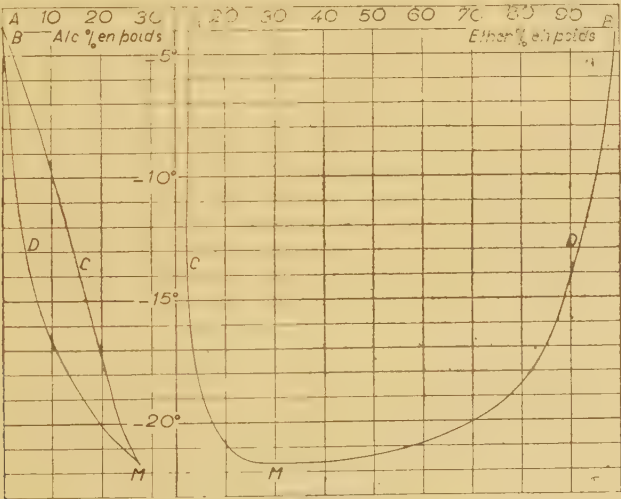


Fig. 12.

cristaux, le liquide en équilibre avec ceux-ci est scindé en deux couches ; les compositions de ces couches sont nécessairement sur la ligne quadruple et les températures de disparition des derniers cristaux suivent, sur la surface cryoscopique, la ligne quadruple.

En portant en fonction du pourcentage en éther les températures de fusion

des derniers cristaux des mélanges représentés par $a_1, a_2, \dots b_1, b_2 \dots$ on obtient une courbe qui présente pour la composition B une cassure. L'extrapolation des deux branches donne les coordonnées du point B de la ligne quadruple appartenant au plan A B Et (fig. 11).

Données numériques. — Les données numériques permettant de déterminer la courbe quadruple se trouvent dans le tableau IV de l'appendice. Les points de la zone d'hétérogénéité sont affectés de l'indice h .

Les coordonnées de la courbe sont exprimées dans le tableau VI de l'appendice, et représentés sur la figure 12 qui doit être lue de la façon suivante :

Pour avoir la teneur en alcool pour cent du mélange ternaire des deux couches liquides qui peuvent, à une température donnée t , coexister en présence de cristaux, il suffit de lire les abscisses des deux points d'ordonnée t sur la courbe de gauche. On aura de même les titres en éther sur la courbe de droite ; les parties ACM et BDM correspondent entre elles.

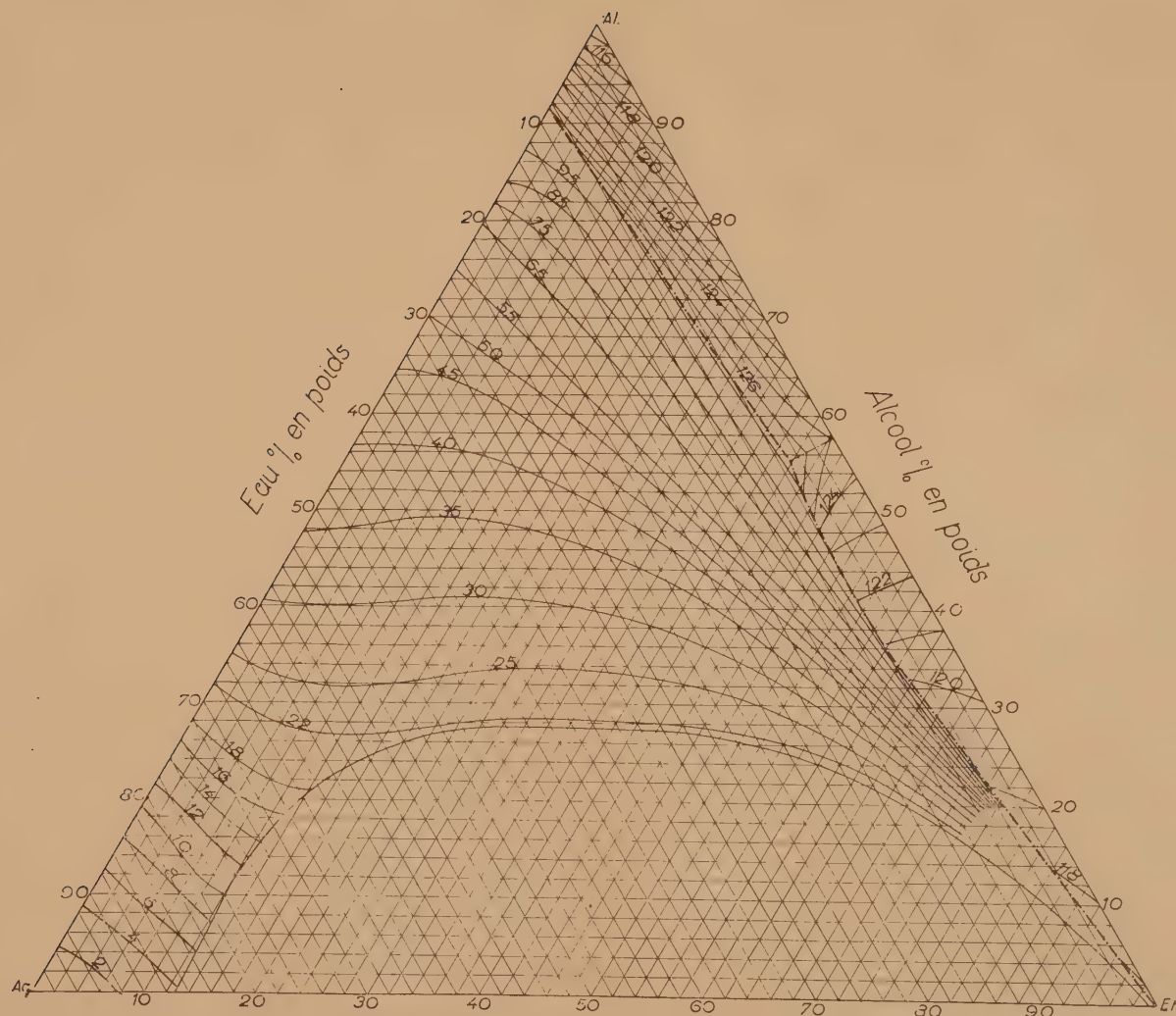


Fig. 13. — Les chiffres portés sur les isothermes sont les valeurs absolues des températures centigrades (négatives) correspondantes,



CHAPITRE IV

REPRÉSENTATION D'ENSEMBLE ET APPLICATION

Les résultats précédents permettent de construire la figure 13 (hors texte) qui représente quantitativement les isothermes de cristallisation et la courbe des points quadruples. Les courbes de trouble n'ont pu être portées en vraie grandeur sur cette même figure parce qu'elles sont trop reserrées.

La figure 14 est au contraire purement schématique : elle est déformée pour que les différents types d'isothermes relatives aux systèmes condensés en équilibre avec une phase vapeur dont il n'est pas tenu compte puissent y être qualitativement, mais clairement représentés.

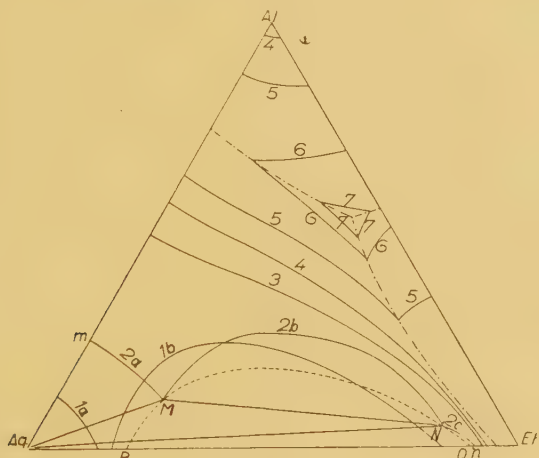


Fig. 14.

La courbe pointillée est la projection de la courbe quadruple ; les lignes en trait mixte sont les projections des vallées eutectiques.

Nature des différentes isothermes. Evolution du système quand la température s'abaisse.

1° Au-dessus de 0° , le diagramme se trouve simplement divisé en deux champs par une courbe de trouble analogue à la courbe 1b, mais d'autant plus étendue vers le sommet eau que la température est plus élevée.

2° A 0° apparaît la première isotherme de cristallisation de la glace qui se réduit au point Aq. Entre 0° et $-3,78^{\circ}$, les isothermes d'équilibre sont figurées

par les courbes 1a et 1b. Entre la courbe 1a et le sommet Aq, le système est constitué de glace et d'une solution liquide dont le point représentatif est sur la courbe 1a. La branche 1b appartient à la surface de trouble. Entre celle-ci et le côté Aq Et du triangle, les mélanges sont également hétérogènes, mais constitués de deux phases liquides. Ailleurs, on a affaire à une phase liquide unique.

3° A — 3,78°, les courbes de cristallisation et de trouble, entièrement distinctes jusque-là, ont deux points communs : les extrémités P et Q de la courbe quadruple.

Au-dessous de — 3,78° et jusqu'à — 21,7°, les isothermes 2a, 2b, 2c sont constituées de trois tronçons. Les portions 2a et 2c appartiennent à la surface de cristallisation, 2b à celle de trouble. Les mélanges intérieurs aux triangles mixtilignes Mm Aq et Nn Aq sont scindés en glace et en une phase liquide. Les mélanges compris entre la courbe 2b et la droite MN sont séparés en deux couches liquides. Enfin les points intérieurs au triangle Aq MN correspondent à des mélanges formés de glace et de deux liquides de composition M et N.

4° A — 21,7°, la surface de trouble disparaît, l'isotherme correspondante se réduit au point le plus bas de la courbe quadruple, et les deux branches de la courbe de cristallisation 2a, 2c se rejoignent en ce point.

Au-dessous de cette température il ne peut subsister qu'une phase liquide unique, seule, ou en présence de phases solides, mais pas d'équilibre entre deux phases liquides.

Les isothermes prennent successivement les formes 3, 4, 5, 6, 7, dans les intervalles de température définis par — 21,7°, — 114,5°, — 116,3°, — 124°, — 125°, — 127°, qui correspondent respectivement à l'évanouissement de l'isotherme de trouble, à l'apparition de la surface de cristallisation à celle d'une phase solide riche en alcool, à celle d'une phase solide riche en éther (et presque aussitôt d'un eutectique entre cette phase et la glace), d'un eutectique alcool-eau et d'un eutectique éther-alcool. Enfin, à — 127° les isothermes se réduisent à l'eutectique ternaire, et aux températures inférieures le système est entièrement solidifié.

Le diagramme ternaire ne fait donc apparaître aucun complexe moléculaire d'eau, d'alcool et d'éther.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. BARBAUDY et A. LALANDE. — *Ann. Off. nat. Comb. liq.*, n° 5, p. 795 (1930).
- (2) ŚWIETOSŁAWSKI. — *C. R.*, t. 194, p. 357, (1932).
- (3) HARKINS et JORDAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 52, p. 1751 (1930).
- (4) *Tables critiques Internationales*, t. 4, p. 447.
- (5) WADE et FINNEMORE. — *J. Chem. Soc.*, t. 95, p. 1842 (1909).
- (6) FRANÇOIS. — *J. Pharm. Chim.*, VI, t. 5, p. 521 (1897).
- (7) TIMMERMANNS et MARTIN. — *J. Chim. Phys.*, t. 25, p. 435 (1925).

- (8) ISNARD. — *J. Pharm. Chim.*, t. **30**, p. 5, 1924.
- (9) WOHLK. — *Arch. Pharm. Chem.*, t. **82**, p. 381 (1925).
- (10) A. LALANDE. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. **51**, p. 916 (1932).
- (11) MARQUEYROL et GOUTAL. — *Mémorial des Poudres*, t. **19**, p. 369 (1922).
- (12) SANFOURCHE et BOUTIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 546 (1922).
- (13) BAKER. — *J. Chem. Soc.*, t. **101**, p. 1415 (1912).
- (14) DESMAROUX. — *Mémorial des Poudres*, t. **23**, p. 198 (1928).
- (15) SAPGIR. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. **38**, p. 392 (1929).
- (16) HILDEBRAND. — *Solubility. The Chemical Catalog Cy.* New York, 1924, p. 37.
- (17) KREMAN. — *Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische*, Stüttgart, p. 142 (1916).
- (18) *Tables Critiques Internationales*, t. **5**, p. 130.
- (19) PARKS et HUFFMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **48**, p. 2788 (1926).
- (20) DOLEZALEK. — *Z. Phys. Chem.*, t. **64**, p. 727 (1908), etc.
- (21) LONGINESCU. — *J. Chim. Phys.*, t. **1**, p. 289 (1903).
- (22) TYRER. — *Z. Phys. Chem.*, t. **80**, p. 50 (1912).
- (23) BAKER. — *J. Chem. Soc.*, t. **103**, p. 1671 (1913), etc.
- (24) A. LALANDE. — *Mémorial des Poudres*, sous presse.
- (25) MORTIMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **44**, p. 1416 (1922); t. **44**, p. 1429 (1922).
- (26) VAN LEHRBERGHE. — *Bull. Acad. Roy. Belgique. Classe des Sciences* (5), t. **14**, p. 349 (1928).
- (27) RAOULT. — *C. R.*, t. **90**, p. 865, (1880) ; t. **124**, p. 885, (1897).
- (28) PICKERING. — *J. Chem. Soc.*, t. **63**, p. 998 (1893).
- (29) ABEGG. — *Z. phys. Chem.*, t. **15**, p. 209 (1894).
- (30) PICTET. — *C. R.*, t. **119**, p. 678 (1894).
- (31) TARASENKOW. — *Z. Angew. Chem.*, t. **41**, p. 704 (1928).
- (32) LOOMIS. — *Z. Phys. Chem.*, t. **32**, p. 592 (1900).
- (33) HAUSRATH. — *Ann. des Physik.*, t. **9**, p. 543 (1902).
- (34) GAUNT. — *Annal. Chem.*, t. **44**, p. 107 (1905).
- (35) MEERBURG. — *Z. phys. Chem.*, t. **40**, p. 656 (1902).
- (36) KABLUKOV et MALISCHEVA. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. **47**, p. 1557 (1925).
- (37) BOURION et ROUYER. — *C. R.*, t. **194**, p. 1240 (1932).
- (38) RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. **16**, p. 102 (1899).
- (39) OSBORNE, Mc KELVY et BEARCE. — *Bur. Standards Circ.*, n° 19 (1924).
- (40) J. BARBAUDY et A. LALANDE. — *Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas*, t. **49**, p. 850 (1930).
- (41) KANOLT. — *Bur. St. Sci. Papers*, n° 720, p. 619 (1926).
- (42) GUINOT. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **42**, p. 717 (1927).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I. — L'étude des équilibres à basse température a nécessité l'examen du fonctionnement des thermostats à liquide et la construction de cryostats à liquide et à air.

a) Les régulateurs en verre à dilatation de liquide obéissent à la loi de Newton. Leur inertie a été mesurée quantitativement dans quelques cas usuels.

b) J'ai donné une méthode de prédétermination des caractéristiques à attribuer à un thermostat ou à un cryostat en fonction des conditions de fonctionnement désirées.

c) Des cryostats d'un modèle nouveau ont été employés. L'un d'entre eux est décrit en détail (un autre modèle a été réalisé en collaboration avec M. BARBAUDY).

II. — L'application des méthodes usuelles de cryoscopie aux solutions concentrées et aux basses températures s'accompagne de difficultés considérables. J'ai été conduit à proposer et à employer la *méthode des équilibres successifs* qui dérive de l'analyse thermique et de la calorimétrie adiabatique, et permet d'accéder à la nature des phases solides qui se déposent.

III. — Un procédé de dosage (à 1 % près) de l'éther en présence d'eau, d'alcool et d'aldéhyde a été mis au point et la détermination à 0° de la surface des densités a été effectuée avec de l'éther et de l'alcool très purs ; il est alors possible de doser les mélanges ternaires d'eau, d'éther et d'alcool.

IV. — Diverses constantes physiques d'un alcool éthylique industriel d'un très haut degré de pureté ont été mesurées.

V. — a) La courbe de congélation des mélanges d'alcool et d'éther tracée avec précision à l'aide de la méthode des équilibres successifs exclut la formation de complexes moléculaires mais rend probable l'existence de phases solides mixtes, au moins pour les solutions riches en éther.

b) Les volumes molaires permettent de classer ces mélanges parmi les solutions « presque parfaites » au sens de VAN LEHBERGHE.

VI. — Les équilibres entre phases condensées ont été déterminés quantitativement et ont permis la construction :

a) de la surface de trouble aux températures inférieures à 0° ;

b) de la surface de cristallisation qui s'étend de 0° à — 127° ;

c) de l'intersection de ces deux surfaces, ou ligne quadruple.

Il n'apparaît pas dans le mélange ternaire de complexe moléculaire.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de M. le Professeur

PASCAL que je prie de bien vouloir trouver ici l'expression de la ma respectueuse et sincère gratitude pour les directives et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également le Comité des Industries chimiques et le Comité Scientifique des Poudres qui ont subventionné ces travaux et M. le Professeur URBAIN qui a bien voulu autoriser la publication des résultats relatifs au système eau-a'cool-éther.

Je me dois en outre d'exprimer mes remerciements à MM. BARBAUDY et BASSIÈRE pour leur conseils ou leur aide efficace.

Enfin, s'il ne m'est pas possible de remercier personnellement tous mes camarades du Laboratoire, je voudrais qu'ils sachent à quelle part de ma gratitude ils ont droit pour avoir permis le développement de ce travail dans une ambiance cordiale, faite d'entretiens amicaux et de mille services spontanément rendus.



APPENDICE

DONNÉES NUMÉRIQUES

Points de congélation

TABLEAU I

Mélanges binaires alcool-éther ⁽¹⁾

Alcool %		t° C.	Alcool %		t° C.	Alcool %		t° C.
En poids	En mol.		En poids	En mol.		En poids	En mol.	
0	0	— 116,3 ₂	31,3 ₂	42,3 ₁	— 120,0 ₂	64,4 ₈	74,4 ₀	— 123,3 ₂
2,0 ₂	3,3 ₂	— 117,0 ₂	32,8 ₁	43,9 ₂	— 120,3 ₀	69,2 ₂	78,3 ₁	— 122,3 ₂
4,0 ₂	6,2 ₅	— 117,3 ₂	39,2 ₉	51,0 ₀	— 121,3 ₂	72,0 ₈	80,5 ₂	— 121,5 ₁
7,4 ₃	11,4 ₃	— 117,7 ₅	45,9 ₄	57,7 ₅	— 122,4 ₈	80,2 ₈	86,7 ₅	— 119,5 ₃
13,5 ₅	20,1 ₄	— 118,3 ₂	49,2 ₃	60,9 ₄	— 123,0 ₉	85,2 ₄	90,2 ₂	— 118,3 ₂
16,5 ₅	24,1 ₈	— 118,6 ₄	55,4 ₄	66,6 ₇	— 124,8 ₇	87,1 ₇	91,6 ₁	— 117,6 ₇
22,1 ₂	31,3 ₇	— 119,2 ₀	*57,8 ₅	*68,3 ₅	*— 125,0 ₅	100,00	100,0	— 114,5 ₆
25,1 ₈	35,1 ₈	— 119,3 ₇	59,9 ₇	70,6 ₇	— 124,3 ₈			

(1) L'astérisque indique les coordonnées de l'eutectique.

TABLEAU II

Mélanges binaires alcool-eau

Alcool %		t° C.	α°	Alcool %		t° C.	Alcool %		t° C.
En poids	En mol.			En poids	En mol.		En poids	En mol.	
0	0	0		49,4 ₀	37,6 ₇	— 36,0	86,3	71,2	— 93,8
4,56	1,83	— 1,92	+0,01	59,8 ₂	36,8 ₇	— 42,0	89,3	71,7	— 109,
8,96	3,70	— 4,00	+0,02	68,9 ₃	46,4 ₅	— 48,6	92,4	82,8	— 123,
16,12	7,0 ₂	— 8,0 ₄	+0,05	75,0	54,0 ₀	— 55,0	94,0	86,2	— 121,6
24,08	11,0 ₅	— 14,6 ₈	+0,10	79,6	60,5 ₀	— 65,5	97,9	93,0	— 117,
35,44	17,6 ₂	— 25,7 ₀	+0,23	84,8 ₅	68,5 ₅	— 91,6	100,0	100,0	— 114,5
41,37	21,6 ₀	— 30,6 ₆	+0,3	85,8	70,3	— 91,6			

TABLEAU III

Mélanges binaires éther-eau ⁽¹⁾

Ether %		t°C.	Ether %		t° C.	α°	Ether %		t° C.	α°
En poids	En mol.		En poids	En mol.			En poids	En mol.		
0	0	0	5,0	1,26	-1,29		10,08	2,67	-2,62	+0,01
1,0	0,246	-0,24	5,92	1,51	-1,54		10,24	2,71	-2,79	+0,02
2,07	0,513	-0,50	6,79	1,74	-1,79	+0,01	11,50	3,07	-3,22	+0,02
2,15	0,531	-0,55	8,10	2,10	-2,20	+0,01	11,95	3,21	-3,38	+0,02
3,05	0,762	-0,78	8,70	2,26	-2,36	+0,01	12,03	3,26	-3,45	+0,02
3,80	0,964	-1,00	8,75	2,27	-2,40	+0,01	12,8 _s *	3,47*	-3,78*	+0,02

⁽¹⁾ Les coordonnées marquées d'un astérisque sont celles du point de transition.

TABLEAU IV

Mélanges ternaires alcool-eau-éther

a) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 4,56 % en poids d'alcool.

Ether % en poids	t° C.	α°	Ether % en poids	t° C.	α°	Ether % en poids	t° C.	α°
0,00	-1,92	+0,01	7,80	-4,11	-0,03	12,4 _s	-5,9 _s	+0,04
2,95	-2,70	+0,02	10,0 _s	-4,93	-0,03	12,5 _s	-5,9 _s	-0,04
4,65	-3,19	+0,02	10,9 _s	-5,32	-0,03	12,9 _{gh}	-5,9 _s	+0,04
5,25	-3,35	+0,02	11,5 _s	-5,50	+0,03	13,5 _{gh}	-5,9 _s	+0,04
6,00	-3,58	-0,02	12,1 _s	-5,58	-0,03			

b) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 8,96 % en poids d'alcool.

0,00	-4,0 _s	+0,03	9,6 _s	-7,4 _o	+0,05	12,2 _s	-8,3 _s	+0,06
0,00	-3,9 _s	+0,03	10,4 _o	-7,7 _o	+0,05	12,3 _s	-8,4 _o	+0,06
3,7 _s	-5,2 _o	+0,03	10,4 _o	-7,7 _s	+0,05	12,4 _s h	-8,4 _o	+0,06
4,7 _s	-5,5 _o	+0,03	11,1 _o	-7,9 _o	+0,05	12,7 _o h	-8,3 _o	+0,06
7,4 _s	-6,6 _o	+0,04	11,4 _s	-8,0 _o	+0,05	13,0 _s h	-8,4 _s	+0,06
8,2 _o	-6,8 _o	+0,05	11,5 _o	-8,0 _o	+0,05	15,00h	-8,4 _s	+0,06
8,8 _o	-7,0 _o	+0,05	11,9 _s	-8,2 _o	+0,06	16,00h	-8,4 _s	+0,06
9,4 _o	-7,2 _s	+0,05						

c) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 16,12 % en poids d'alcool.

0,00	-8,0 _o	+0,05	7,9 _o	-11,3	+0,08	12,0 _o	-12,8	+0,1
0,00	-8,0 _o	+0,05	8,3 _s	-11,5	+0,08	12,1 _s	-12,9	+0,1
4,07	-9,6 _s	+0,06	9,8 _o	-12,1	+0,09	12,3 _o h	-12,8	+0,1
5,00	-10,1	+0,07	10,1 _s	-12,3	+0,09	12,4 _o h	-12,8	+0,1
5,6 _s	-10,3	+0,07	10,9 _s	-12,5	+0,09	12,6 _o h	-12,8	+0,1
5,8 _s	-10,4	+0,07	11,1 _o	-12,6	+0,09	12,7 _o h	-12,8	+0,1
7,2 _o	-11,1	+0,08	11,7 _o	-12,8	+0,10	13,1 _o h	-12,7 _s	+0,1

TABLEAU IV (*Suite*)

d) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 24,08 % en poids d'alcool.

Ether % en poids	t° C.	α°	Ether % en poids	t° C.	α°	Ether % en poids	t° C.	α°
0,00	— 14,5	+ 0,1	9,45	— 17,8	+ 0,1	14,8 ₅ h	— 17,9	+ 0,1
3,72	— 16,2	+ 0,1	11,25	— 18,0	+ 0,1	15,0 ₆ h	— 17,9	+ 0,1
5,42	— 16,8	+ 0,1	11,8	— 18,0	+ 0,1	16,1 ₅ h	— 17,8	+ 0,1
8,19	— 17,6	+ 0,1	13,7 ₅	— 18,0	+ 0,1			

e) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 35,44 % en poids d'alcool.

0,00	—25,7	+0,2	17,2 ₀	—23,2	+0,2	23,8 ₂ h	— 21,4	+0,2
2,76	—25,8	+0,2	20,3 ₃	—22,4	+0,2	23,9 ₃ h	— 21,3 ₅	+0,2
5,10	—25,7	+0,2	23,4 ₀	—21,5	+0,2	25,0 h	— 21,3 ₃	+0,2
13,0	—24,3	+0,2	23,7 ₀ h	—21,5	+0,2	25,1 ₅ h	— 21,2 ₅	+0,2

f) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 41,37 % en poids d'alcool.

0,00	—30,6	+0,3	23,7 ₅	—24,8	+0,2	33,5 ₇ h	— 21,6	+0,2
6,10	—29,2	+0,3	31,7 ₃	—21,9	+0,2	34,3 ₆ h	— 21,5	+0,2
11,02	—27,8	+0,3	32,1 ₃	—21,9	+0,2	35,1 ₀ h	— 21,4 ₅	+0,2
18,1 ₅	—25,6	+0,2	33,1 ₅	—21,7	+0,2			

g) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 49,40 % en poids d'alcool.

0,00	—36,0		14,9 ₅	—30,8	+0,3	39,4 ₃	— 23,2	+0,2
5,0	—34,2	+0,3	20,1 ₃	—29,1	+0,3	44,4 ₅	— 21,8	+0,2
7,1	—33,8	+0,3	23,1 ₃	—27,8	+0,3	45,0	— 21,7	+0,2
10,4 ₅	—32,3	+0,3	30,0 ₀	—25,8	+0,2	44,92h	— 21,5	+0,2
12,1 ₅	—31,7	+0,3	35,8 ₃	—24,2	+0,2	47,10h	— 21,4	+0,2
13,2 ₀	—31,4	+0,3				49,00h	— 21,2	+0,2

h) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 59,82 % en poids d'alcool.

0,0	—42,0		34,2 ₇	—30,5	+0,3	59,9 ₇	— 21,6	+0,2
10,1 ₀	—38,3		39,2 ₀	—29,9	+0,3	61,9 ₇	— 21,0	+0,2
22,9 ₂	—34,2 ₀	+0,3	43,8 ₁	—27,4	+0,3	63,9 ₃ h	— 20,6	+0,2
23,0 ₀	—34,2 ₀	+0,3	51,6 ₀	—24,6	+0,2	65,8 ₃ h	— 20,3	+0,2
29,6 ₇	—32,1	+0,3	56,9 ₃	—22,5	+0,2	67,4 ₅ h	— 20,2	+0,2

i) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 69,83 % en poids d'alcool.

0,0	—48,7		40,6	—37,3		77,1	— 22,4	
10,7 ₂	—45,7		55,4	—32,9		80,8	— 20,4	
20,8 ₇	—42,6		67,2	—27,7		81,8	— 20,0	
30,2	—40,2		71,9	—25,4		90,1	— 17,9	

j) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 79,62 % en poids d'alcool.

0	—65,2		40,6 ₃	—62,3		69,4	— 57,7	
20,34	—62,8		50,1 ₅	—61,0		79,2	— 48,0	
29,05	—62,1		57,2 ₃	—60,4		88,8	— 43,0	
39,6	—62,1		61,8	—65,0		97,6	— 44,8	

TABLEAU IV (Suite)

k) Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique à 84,85 % en poids d'alcool.

0	—90	49,2 ₈	—84,8	82,9	—83,8
4,32	—78,4	50,9	—87,6	88,0	—82,2
10,35	—76,4	55,5	—89,6	94,9	—78,0
20,34	—78,6	59,9 ₈	—89,1	94,0	—78,4
23,0 ₄	—79,0	69,5 ₈	—87,2	98,1	—80,8
31,1	—80,4	79,4 ₈	—85,6	100,0	—116,3

TABLEAU V

Mélanges ternaires alcool-éther-eau

(a) Addition d'eau à une solution alcool-éther à 19,9 % en poids d'éther.

Eau % en poids	t° C.	Eau % en poids	t° C.	Eau % en poids	t° C.
0	— 119,4	6,8	— 111,7	11,0	— 83,0
2,7	— 121,6	8,8 ₁	— 99,0	12,4	— 77,0

(b) Addition d'eau à une solution alcool-éther à 39,6 % en poids d'éther.

0	— 124,3	4,8	— 126,5	7,9	— 99
2,9 ₈	— 125,6	6,9	— 104,0		

(c) Addition d'eau à une solution alcool-éther à 50 % en poids d'éther.

3,96	— 123	5,95	— 123,2	6,9	— 123
5,4	— 85				

Lignes des points quadruples

TABLEAU VI

Mélanges ternaires eau-alcool-éther

		x°		x°		x°		x°
Ether % en poids....	12,8		12,6 ₈		12,3 ₈		12,2	
Alcool % en poids....	0,0		4,0		7,8		14,2	
t° C.....	— 3,7 ₈	+ 0,02	— 5,9 ₈	+ 0,04	— 8,4 ₀	+ 0,05	— 12,8 ₈	+ 0,10
Ether en % poids....	14,2		23,5		33,8		45,6 ₈	
Alcool % en poids....	20,8		27,1		27,4		26,9 ₈	
t° C.....	— 17,9 ₈	+ 0,15	— 21,5 ₀	+ 0,18	— 21,6 ₈	+ 0,18	— 21,5 ₀	+ 0,18
Ether % en poids....	63,2 ₈		85,6		96,8		99,1 ₈	
Alcool % en poids....	22,2		9,8		1,7		0,0	
t° C.....	— 20,6 ₈	+ 0,17	— 16,5 ₀	+ 0,13	— 8,0 ₀	+ 0,05	— 3,7 ₈	— 0,02

Remarques. — I. Les températures supérieures à — 30° ont été mesurées

avec des thermomètres Baudin, à mercure, gradués dans l'échelle du thermomètre à mercure. Les chiffres portés dans les colonnes z^0 sont les corrections dont il faut affecter la température donnée dans le tableau pour avoir la température dans l'échelle normale du thermomètre à gaz.

Les températures inférieures à -30^0 sont données directement dans l'échelle du thermomètre à gaz.

Densités à 0^0 .

Nous avons déterminé à 0^0 par rapport à l'eau à 4^0 , à l'aide de picnomètres de 20 cc., remplis par pression d'air, les densités de mélanges synthétiques préparés par addition d'éther à des solutions hydro-alcooliques déterminées. Le diagramme correspondant est destiné, en y joignant le dosage de l'éther par voie chimique ⁽¹⁾, à fournir une méthode d'analyse du mélange ternaire.

Les résultats sont portés dans les tableaux suivants :

1^o Densité des mélanges binaires.

TABLEAU VII

Mélanges d'eau et d'alcool

Alcool en poids $\pm 0,01$	$d_4^0 \pm 0,0001$	Alcool en poids $\pm 0,01$	$d_4^0 \pm 0,0001$
0	0,99986*	41,37	0,9468
4,56	0,9919	48,21	0,9329
9,27	0,9855	59,80	0,9077
12,13	0,9825	67,80	0,8894
16,90	0,9783	79,62	0,8612
24,08	0,9720	88,25	0,8394
30,01	0,9553	99,88	0,8068
35,37	0,9573	100,00	0,8062

* Valeur ayant servi à étalonner les picnomètres.

TABLEAU VIII

Mélanges d'eau et d'éther

Ether % en poids	$d_4^0 \pm 0,0002$	Ether % en poids	$d_4^0 \pm 0,0002$
0	0,99986	7,29	0,9968
3,21	0,9936	10,38	0,9835
4,61	0,9914	11,66	0,9827
6,88	6,9878	100,00	0,7363

(1) LALANDE, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1932, t. 51, p. 916.

TABLEAU IX

Mélanges d'éther et d'alcool anhydres

Ether % en poids $\pm 0,01$	$d_4^0 \pm 0,0002$	Ether % en poids $\pm 0,01$	$d_4^0 \pm 0,0002$
0	0,8062	58,12	0,7694
8,55	0,8014	65,71	0,7640
14,60	0,7977	81,23	0,7524
26,49	0,7902	85,88	0,7489
31,32	0,7873	91,23	0,7437
40,61	0,7812	93,65	0,7419
48,92	0,7756	100,00	0,7363
54,14	0,7720		

2° Densité des mélanges ternaires.

Chacun des tableaux suivants (X à XV inclus) correspond aux solutions obtenues par addition d'éther à un mélange binaire hydro-alcoolique déterminé.

TABLEAU X

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
à 24,08 % en poids d'alcool*

Ether % en poids	d_4^0
0	0,9720
3,20	0,9783
5,10	0,9659
9,92	0,9586

TABLEAU XI

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
contenant 41,37 % en poids d'alcool*

Ether % en poids	d_4^0	Ether % en poids	d_4^0
0	0,9468	15,00	0,9185
5,23	0,9374	20,35	0,9076
10,14	0,9282	29,61	0,8875
10,32	0,9280		

TABLEAU XII

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
contenant 59,82 % en poids d'alcool*

Ether % en poids	d_4^0	Ether % en poids	d_4^0
0	0,9077	32,80	0,8556
8,49	0,8948	38,25	0,8466
12,11	0,8892	44,49	0,8359
17,67	0,8805	52,51	0,8221
20,05	0,8765	59,71	0,8093
20,31	0,8599	60,12	0,8085

TABLEAU XIII

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
contenant 64,98 % en poids d'alcool*

Ether % en poids	d_4^0	Ether % en poids	d_4^0
0	0,8957	51,58	0,8192
11,35	0,8795	62,76	0,8004
23,80	0,8621	74,00	0,7815
37,00	0,8420		

TABLEAU XIV

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
contenant 79,62 % d'alcool*

Ether % en poids	d_4^0	Ether % en poids	d_4^0
0	0,86122	59,36	0,7918
7,18	0,8527	67,21	0,7816
15,00	0,8409	79,02	0,7660
20,51	0,8386	84,61	0,7585
31,04	0,8266	87,83	0,7539
35,61	0,8211	95,00	0,7440
42,02	0,8135	100,00	0,7363
51,20	0,8022		

TABLEAU XV

*Addition d'éther à une solution hydro-alcoolique
contenant 90,36 % d'alcool*

Ether % en poids	d_4°	Ether % en poids	d_4°
0,00	0,8340	63,65	0,7704
7,80	0,8276	69,00	0,7643
14,25	0,8153	75,25	0,7562
22,02	0,8068	82,17	0,7562
31,50	0,7989	90,01	0,7481
40,08	0,7894	100,00	0,7362
50,00	0,7805	14,25	0,8221
58,60	0,7761		

L'extrapolation des résultats précédents donne, le long de la courbe de trouble, les densités suivantes représentées en fonction du taux éther.

TABLEAU XVI

Densités le long de la courbe de trouble

Ether % en poids	d_4°	Ether % en poids	d_4°
11,70	0,9817	40	0,8593
11,00	0,9778	45	0,8457
10,40	0,9752	50	0,8330
10,25	0,9715	55	0,8208
10,50	0,9675	60	0,8090
11,00	0,9632	65	0,7987
12	0,9570	70	0,7886
15	0,9410	75	0,7798
20	0,9227	80	0,7708
25	0,9057	85	0,7622
30	0,8890	90	0,7535
35	0,8738	95	0,7450

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VITESSE DE RÉACTION EN MILIEU HOMOGÈNE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 Janvier 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 5-4-1934.
